

OCT 5 1934

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON
KARL SCHEEL

90. BAND. 9. UND 10. HEFT

MIT 54 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 6. SEPTEMBER 1934)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1934

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 23/24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum gleichen Preise berechnet werden, den die Arbeit im Heft kostet, da die umfangreiche Versendung von Sonderdrucken den Absatz der Zeitschrift schädigt. Dissertationsexemplare werden von der Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht geliefert.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin - Dahlem, Werderstraße 28.

90. Band

Inhalt

9. und 10. Heft

	Seite
Friedrich Knauer , Über die Streuung von Molekularstrahlen in Gasen. II. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Mai 1934)	559
B. Kullenberg , Zum Starkeffekt in Helium. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1934)	567
G. Mönch , Die Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung von Kupferoxydul. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1934)	576
R. F. Paton , Protonenemission durch Bor und Phosphor unter der Einwirkung energiereicher α -Strahlen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1934)	586
E. Henning und R. Schade , Messungen an Geiger-Müllerschen Zählrohren mit blanken Elektroden. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1934)	597
G. Bolla , Neue Frequenzen im Raman-Spektrum des Äthylalkohols. Mit 3 Ab- bildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1934)	607
W. Franz , Über den Compton-Effekt am gebundenen Elektron. (Eingegangen am 11. Juli 1934)	623
I. Ramakrishna Rao , Ramanfrequenzen des Natriumnitrats in verschiedenen Zuständen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1934)	650
I. Ramakrishna Rao , Struktur und Polarisation der Ramanbanden des Wassers. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1934)	658
L. D. Mahajan , Der Einfluß tiefen Druckes auf die Lebensdauer von flüssigen Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit. Mit 1 Abbildung. (Ein- gegangen am 14. Mai 1934)	663
E. Császár , Die Verallgemeinerung der Formel der schwarzen Strahlung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Juli 1934)	667
H. Bethe , Zur Kritik der Theorie der Supraleitung von R. Schachenmeier. (Eingegangen am 28. Juni 1934)	674
R. Schachenmeier , Zur Theorie der Supraleitung. Entgegnung an Herrn Bethe. (Eingegangen am 12. Juli 1934)	680
Th. Neugebauer , Zur Theorie der Polarisationsenergie im kubischen Gitter. (Eingegangen am 18. Juli 1934)	693
Gustav Ortner und Josef Schintlmeister , Zur Radioaktivität von Samarium. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Juli 1934)	698
V. Petržílka und L. Zachoval , Sichtbarmachung von Schwingungen einer Quarzplatte mittels der Schlierenmethode. Mit 5 Abbildungen. (Ein- gegangen am 20. Juli 1934)	700

Über die Streuung von Molekularstrahlen in Gasen. II.

Von Friedrich Knauer in Hamburg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 16. Mai 1934.)

Im ersten Teil dieser Arbeit werden Streumessungen von Heliummolekularstrahlen verschiedener Temperatur an Quecksilberdampf beschrieben. Dabei wird gefunden, daß Strahlen aus langsamen Molekülen stärker gestreut werden als Strahlen aus schnellen Molekülen. Im zweiten Teil werden die Messungen mit Wasserstoff- und Heliumstrahlen nach einer anderen Methode bis zu Streuwinkeln von $0,9^\circ$ herunter ausgedehnt. Bei diesen kleinen Winkeln werden im Gegensatz zum Verhalten bei größeren Winkeln die langsamen Strahlen weniger gestreut als die schnellen. Dieses Verhalten steht im Widerspruch zur klassischen Theorie, ist aber mit der Wellenmechanik im Einklang.

I. Teil.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Streuung diente derselbe Apparat wie in der vorigen Arbeit¹⁾. Er wurde durch kleine Änderungen den besonderen Anforderungen angepaßt. Um dem Ofenspalt eine beliebige Temperatur unabhängig von dem übrigen Apparat geben zu können, war er am Ende eines Röhrchens von 3 mm Durchmesser und 0,1 mm Wandstärke aus Neusilber (schlechte Wärmeleitfähigkeit) angebracht. Zur Kühlung wurde er durch eine weiche Kupferlitze mit einem durch flüssige Luft gekühlten Gefäß verbunden. Er erreichte eine Temperatur von 120° abs. Sollte er erwärmt werden, so konnte die Litze mit einer Schraube vom Ofen gelöst und an ihrer Stelle ein kleiner elektrischer Heizkörper angebracht werden, der den Ofen auf 600° abs. brachte. Die Temperatur wurde mit Thermoelement und Millivoltmeter gemessen.

Um bei kleineren Winkeln als bisher messen zu können, wurden alle Spalte enger gemacht. Der Ofenspalt war 0,3 mm breit. Statt des stark kanalförmigen Abbildespalt der ersten Arbeit wurden zwei Spalte in 9 mm Abstand eingesetzt. Der erste, vom Ofenspalt aus gerechnet, trennte Ofenraum und Strahlraum und hatte die Abmessungen $0,46 \times 3,2 \text{ mm}^2$. Der

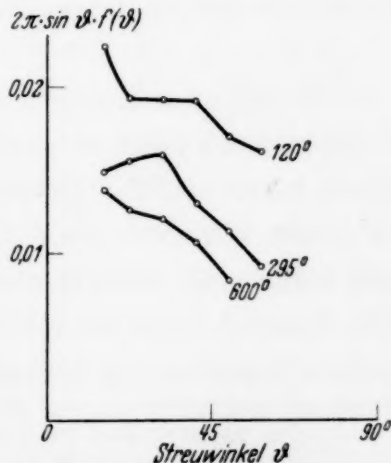


Fig. 1. Streuung von He an Hg-Dampf. Strahltemperaturen 120° , 295° und 600° abs.

¹⁾ ZS. f. Phys. **80**, 80, 1933; R. M. Zabel, Phys. Rev. **44**, 53, 1933 beschreibt zum Teil dieselben Versuche und kommt zu denselben Ergebnissen. Vorläufige Mitteilung über den II. Teil dieser Arbeit: Naturwiss. **21**, 366, 1933.

zweite begrenzte den Strahl im Strahlraum und hatte die Abmessungen $0,64 \times 4,0 \text{ mm}^2$. Er erfüllte außerdem den Zweck, die bei einem Druckunterschied zwischen Ofen- und Strahlraum vom ersten Spalt ausgehende Strahlung abzuschirmen, die in der vorigen Arbeit besondere Maßnahmen erfordert hatte. Der Spalt erfüllte seinen Zweck so gut, daß von der schädlichen Strahlung nichts mehr zu bemerken war. Auffängerspalt und Vorspalt am Auffänger hatten jeder die Abmessungen $0,5 \times 4 \text{ mm}^2$.

Die Messungen und ihre Auswertung wurden genau in derselben Weise vorgenommen wie in der ersten Arbeit. Darum braucht hier nicht wieder darauf eingegangen zu werden.

Folgendes ist das Ergebnis dieser Messungen. Die Heliumstrahlen größerer Geschwindigkeit werden mit geringerer Intensität an Hg gestreut als die Strahlen kleinerer Geschwindigkeit, was der klassischen Theorie entspricht. Die Lage des in der ersten Arbeit gefundenen Buckels ist von der Temperatur abhängig. Für 120° abs. liegt er bei ungefähr 45° Winkelgraden, für 295° abs. bei etwa 30° Winkelgraden und bei 600° abs. ist er verschwunden oder nach Winkeln unterhalb des Meßbereichs gewandert. In Fig. 1 ist $2\pi \cdot \sin \vartheta \cdot f(\vartheta)$ in Abhängigkeit vom Streuwinkel aufgetragen. Beobachtungen über die mittlere freie Weglänge sind in einer Tabelle am Schluß der Arbeit mitgeteilt.

II. Teil.

Die bisher benutzte Anordnung ist für Streumessungen bei kleineren Winkeln nicht mehr anwendbar, weil bei Spalten der kleinste brauchbare Streuwinkel von der Größenordnung halbe Spaltlänge durch Strahllänge ist [sonst bekommt man eine Mittelung über Winkelbereiche, die größer sein können als der eingestellte Streuwinkel; dabei verschwinden natürlich Einzelheiten der Kurve mehr oder weniger¹⁾] und weil bei der Streuung im ganzen Gasraum der streuende Bereich eine sehr langgestreckte Gestalt

¹⁾ Die Streuwinkel in der Arbeit von L. F. Broadway, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 634, 1933, kommen in diesen Bereich. Außerdem führt der Verfasser unter seinem Integral S. 637 irrtümlich den Sinus des Streuwinkels ein. Das ist nur zulässig, wenn wie in der Arbeit von R. G. J. Fraser u. L. F. Broadway, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 626, 1933, der Auffänger den *ganzen* Strahl kreisförmig umfaßt und wenn der Auffänger radialsymmetrisch verändert wird. Deshalb gibt die bei Broadway in Fig. 4 mitgeteilte Kurve unmittelbar bis auf einen konstanten Faktor die Streufunktion $f(\vartheta)$ und liefert nicht eine Bestätigung der Theorie von H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 434, 1933, in der in erster Näherung die Stöße als Vorgänge zwischen harten Kugeln ohne Kraftfeld aufgefaßt werden. Im Gegenteil würde das (durch eine stets etwas unsichere Differentiation einer gemessenen Kurve) gefundene Maximum der Streufunktion auf das wesentliche Mitwirken eines Kraftfeldes hindeuten.

annimmt, in der die Schwächung und der verschieden lange Weg der gestreuten Strahlen zu unübersehbaren Fehlern führen. Für Streuwinkel bis zu $0,9^\circ$ herab wurde deshalb der Apparat so umgebaut, daß Strahlen von rundem Querschnitt nur auf einer Strecke von 0,9 cm in einem mit Quecksilberdampf gefüllten Streukasten gestreut wurden. Der alte Apparat konnte für diese Messungen umgebaut werden. Der Strahl lief (Fig. 2) durch die Blenden B_1 (0,1 mm Durchmesser), B_2 (0,35 mm Durchmesser), B_3 (0,133 mm bzw. 1,0 mm Durchmesser) und B_4 (1×4 mm², längeres Maß senkrecht zur Zeichenebene) zum Auffänger B_5 (0,15 mm Durchmesser, 1 mm

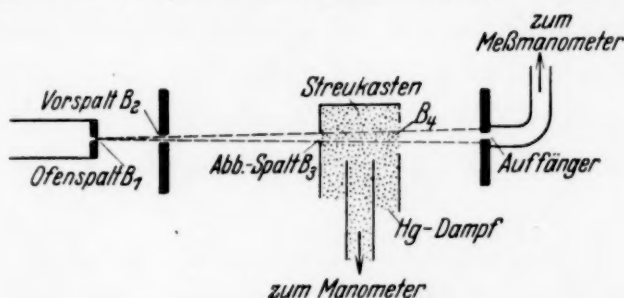
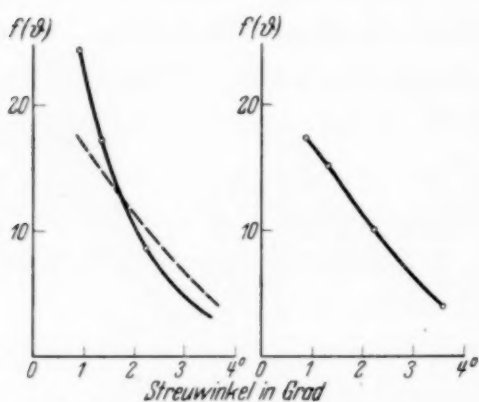


Fig. 2. Molekularstrahlapparat.

lang), der wieder an dem großen Drehschliff des Gehäuses befestigt war und bei den Streumessungen außerhalb der Zeichenebene zu denken ist. Der Abstand $B_1 B_2$ betrug 0,8 cm, B_2 bis zur Mitte des Streukastens (Drehachse des Auffängers) 2,5 cm, Mitte des Streukastens bis Auffänger 1,39 cm. B_1 konnte auf Zimmertemperatur gehalten werden oder mit der im ersten Teil erwähnten Anordnung auf 120° abs. abgekühlt werden. Zwischen B_3 und B_4 , die am Streukasten angebracht waren, wurde der Strahl gestreut. Bei den kleinsten Winkeln ($0,9$ bis $2,7^\circ$) begrenzte B_3 den Strahl; bei den größeren Winkeln ($11,3$ bis $16,8^\circ$) war B_3 größer, um größere Intensität zu haben, und B_2 begrenzte den Strahl. B_4 ließ den Strahl ungehindert durchtreten. Der Streukasten war über einen Hahn und ein dickes, kurzes Glasrohr (der Strömungswiderstand soll klein gegen den Strömungswiderstand von B_3 und B_4 sein) mit einem Quecksilberverdampfungsgefäß verbunden. Die Temperatur des Quecksilbers wurde in einem Wasserbade so eingehalten, daß der Primärstrahl um 25 bis 40 % geschwächt wurde. Bei der Streuung von H_2 war die Temperatur etwa $20^\circ C$, der Hg-Streudruck etwa $0,8 \cdot 10^{-3}$ mm Hg, bei Helium etwa $27^\circ C$ und $1,1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Höhere Hg-Drucke konnten nicht erreicht werden, weil das Hg an den Metallwänden kondensierte. Zum Messen des Hg-Dampfdruckes führte ein Glasrohr aus dem Streukasten zu einem Widerstandsmanometer. Wurde der Hahn in der Hg-Leitung geschlossen oder geöffnet, so änderte sich der Widerstand um einen meßbaren Betrag. Aus der Widerstandsänderung wurde mittels der Eichung des Manometers der Druck ermittelt.

In jeder Winkelstellung des Auffängers wurde der Galvanometerausschlag mit und ohne Streugas gemessen. Der Hg-Druck wurde jedesmal

ermittelt. Der Ausschlag ohne Streugas entsteht von der Strahlung, die B_2 aussendet. Die mit Streugas gemessene Strahlung setzt sich aus dieser und der eigentlichen Streustrahlung zusammen. Die Strahlung von B_2 darf

Fig. 3. Streuung von H_2 an Hg-Dampf.

Strahltemperatur:

links 295° abs. $\lambda = 0,81 \cdot 10^{-8}$ cm,
rechts 120° abs. $\lambda = 1,27 \cdot 10^{-8}$ cm.

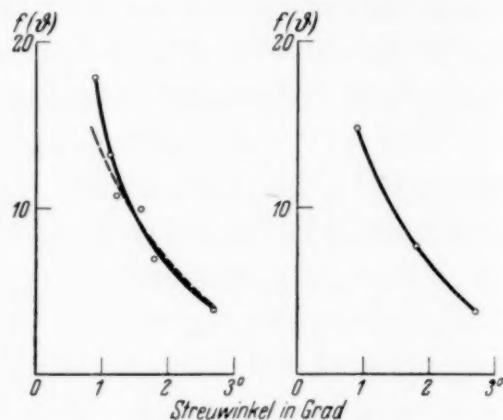


Fig. 4. Streuung von He an Hg-Dampf.

Strahltemperatur:

links: 295° abs. $\lambda = 0,57 \cdot 10^{-8}$ cm,
rechts: 120° abs. $\lambda = 0,89 \cdot 10^{-8}$ cm.

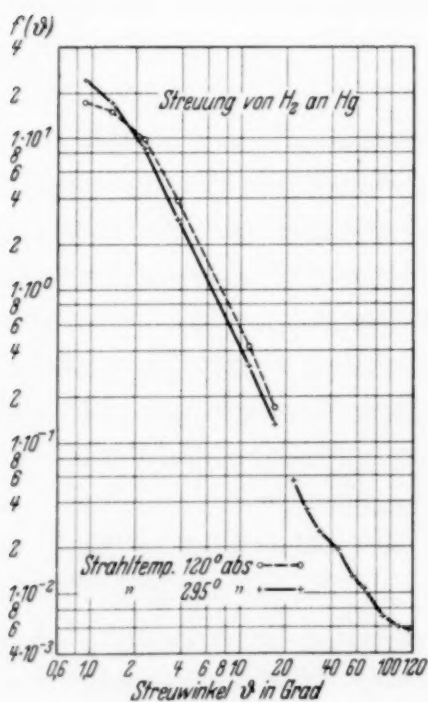


Fig. 5.

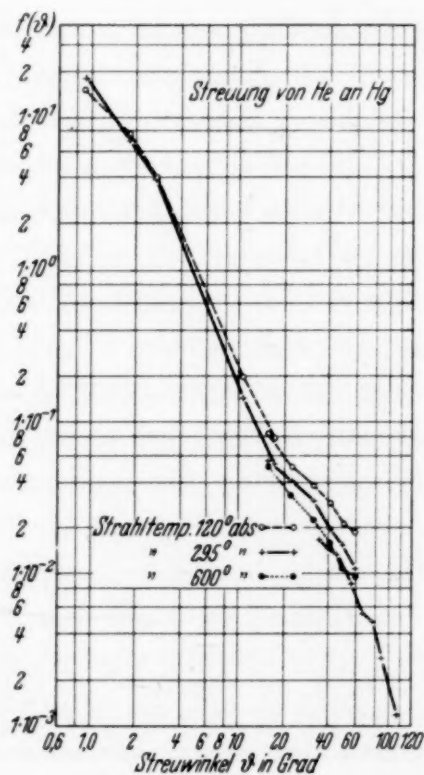


Fig. 6.

nicht in vollem Betrage von der gemessenen Strahlung abgezogen werden, weil sie beim Durchlaufen des Streukastens ebenfalls geschwächt wird. Darum wurde nur das 0,6- bis 0,75fache des gemessenen Ausschlages abgezogen,

entsprechend der Schwächung des Primärstrahles. Eine Schwächung durch Restgase im Strahlraum brauchte nicht berücksichtigt zu werden, weil der Druck stets niedriger als $0,5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg war. Die Winkelverteilung der Streuung wurde bei den Temperaturen 120° abs. und 295° abs. gemessen.

Um die Streufunktion aus den Beobachtungen zu berechnen, geht man von der Gleichung (1) der früheren Arbeit aus. Ähnlich wie dort ist zu setzen $J_s = c \cdot \alpha_s$ (c = Galvanometerkonstante, α_s der wie oben angegeben korrigierte Ausschlag für die Streuung) und $N = c \cdot \alpha_0 \cdot q$ (α_0 = Galvanometeraussschlag für den Primärstrahl ohne Streugas, q = Querschnitt des Strahles am Orte des Auffängers). Dann wird

$$f(\vartheta) = \frac{\alpha_s}{p_2} \cdot \frac{R^2}{\alpha_0 \cdot q \cdot L}, \quad (1)$$

R war 1,39 cm. q wurde rechnerisch aus der Fläche der strahlbegrenzenden Blende ermittelt, und war bei den kleinen Winkeln $4,13 \cdot 10^{-4}$ cm², bei den größeren Winkeln $2,13 \cdot 10^{-2}$ cm². Die Länge des Streukastens betrug 0,83 cm. Dazu kommt wegen des nicht scharfen Druckabfalles an B_4 ein Zuschlag von schätzungsweise 0,05 cm und bei den größeren Winkeln, wenn B_3 0,1 cm Durchmesser hatte, für B_3 ein Zuschlag von 0,05 cm. Daher ist bei den kleineren Winkeln $L = 0,88$ cm, bei den größeren $L = 0,93$ cm.

Die mit diesen Daten gewonnenen Werte der Streufunktion sind in Fig. 3 für Wasserstoff und in Fig. 4 für Helium dargestellt. Die Streukurve für die tiefe Temperatur ist zum besseren Vergleich neben der Kurve für hohe Temperatur als gestrichelte Linie eingezeichnet. In den Fig. 5 und 6 sind, um einen Überblick zu geben, alle Streumessungen von $0,9^{\circ}$ bis 140° über logarithmischen Skalen zusammengestellt. Aus Messungen ohne Umbau des Apparates entstandene Meßpunkte sind durch Linienzüge miteinander verbunden. Die Unterschiede der Messungen bei demselben Argument der Streufunktion sind auf ungenaue Kenntnis der Strahlabmessungen zurückzuführen. In einer Tabelle am Schlusse der Arbeit sind die mittleren freien Weglängen bei verschiedenen Strahltemperaturen und Grenzwinkeln mitgeteilt. Der dort angegebene Grenzwinkel hat den Sinn, daß Moleküle, die mindestens um diesen Winkel abgelenkt worden sind, als gestreut gelten.

Diskussion der Beobachtungen. Bemerkenswert an den gemessenen Streukurven ist der Umstand, daß bei großen Streuwinkeln die langsamen Strahlen mehr Intensität besitzen als die schnellen, was der klassischen Erwartung entspricht. Bei kleinen Streuwinkeln dagegen ist das Umgekehrte der Fall. *Dieses Verhalten widerspricht der klassischen Erwartung und steht mit der Wellenmechanik im Einklang.*

Die Intensitätsverteilung bei kleinen Winkeln soll etwas näher in klassischer Weise betrachtet werden, um zu zeigen, daß die Versuche mit der klassischen Theorie nicht vereinbar sind. Der Ablenkungswinkel bei kleinen Ablenkungen ist, wie man leicht berechnen kann, näherungsweise proportional dem Quotienten: potentielle Energie der Wechselwirkung der Moleküle im Perihel $V(r)$ durch kinetische Energie des vorbeifliegenden Teilchens E , d. h. wenn K ein konstanter Faktor ist:

$$\vartheta = K \frac{V(r)}{E}. \quad (2)$$

Unter der Voraussetzung der üblichen Potentialkurve mit Anziehung in großer Entfernung und Abstoßung in kleiner Entfernung können kleine Ablenkungen auf zweierlei Art zustande kommen: 1. wenn die gestreuten Moleküle in großem Abstände an dem Streuzentrum vorbeifliegen (erste Art), und 2. wenn sie im Perihel die Stelle durchlaufen, wo $V(r) = 0$ (zweite Art).

Die Intensität der wenig abgelenkten Moleküle kann man berechnen. Alle ankommenden Moleküle mit einem Stoßparameter b (Abstand der Bahnasymptote vom Stoßzentrum) zwischen b und $b + db$ werden in einen Winkelbereich zwischen ϑ und $\vartheta - d\vartheta$ gestreut. Es gilt:

$$2\pi \cdot b \cdot db = 2\pi \cdot \sin \vartheta \cdot f(\vartheta) \cdot d\vartheta. \quad (3)$$

Da b und r sich um so weniger unterscheiden, je kleiner die Ablenkung ist, kann man näherungsweise $b = r$ setzen. Aus Gleichung (2) erhält man $db/d\vartheta$ und findet mit $\sin \vartheta = \sim \vartheta$

$$f(\vartheta) = \frac{1}{\vartheta} \cdot r \cdot \frac{E}{K} \cdot 1 / \frac{dV(r)}{dr}. \quad (4)$$

Wir diskutieren zunächst *die Moleküle der ersten Art*. Setzt man für den Potentialverlauf in großem Abstände $V(r) = a \cdot r^{-n}$, so ist die Intensität der Moleküle der ersten Art

$$f(\vartheta) = \frac{1}{n} \cdot \left(\frac{aK}{E} \right)^{2/n} \cdot \vartheta^{-2 - \frac{2}{n}}.$$

Hieraus erkennt man: 1. Die Intensität muß etwas stärker als ϑ^{-2} ansteigen. 2. Die Intensität muß um so größer sein, je kleiner die kinetische Energie des Strahles ist. Diese beiden Folgerungen aus der klassischen Theorie stehen mit dem Experiment im Widerspruch.

Moleküle der zweiten Art. Ein Einwand könnte aus dem Verhalten der wenig abgelenkten Moleküle der zweiten Art hergeleitet werden, das mit dem Experiment übereinstimmt. Für sie ergibt sich nämlich nach Gleichung (4): 1. Die Intensität muß mit ϑ^{-1} abnehmen, da man in Gleichung (4) r und $dV(r)/dr$ für das Gebiet mit $V(r) = 0$ konstant setzen kann. 2. Unter

denselben Voraussetzungen muß die Intensität der kinetischen Energie proportional sein. Das Experiment gibt wirklich bei den kleinsten gemessenen Winkeln eine Zunahme der Intensität mit der Temperatur des Strahles.

Es zeigt sich aber, daß nicht genügend Moleküle der zweiten Art vorhanden sind, um diese Zunahme der Intensität zu erklären. Für das Verhältnis der Intensitäten der beiden Arten liefert Gleichung (4)

$$\frac{f_1(\vartheta)}{f_2(\vartheta)} = \frac{r_1}{r_2} \cdot \left(\frac{dV(r_2)}{dr} : \frac{dV(r_1)}{dr} \right),$$

wenn durch die Indizes die Beziehung auf die Moleküle der ersten und zweiten Art angedeutet wird. Man kann r_1/r_2 aus der gemessenen Streukurve etwa zu 2,6 abschätzen. Aus der Gesamtzahl der gestreuten Moleküle ergibt sich nämlich die Summe der Wirkungsradien etwa 2,6mal so groß, wie der gaskinetische Wert, der dem steilen Potentialanstieg entspricht. Da die Potentialkurven für die Wechselwirkung zwischen Hg und H₂ oder Hg und He nicht vorliegen, ist man zur Berechnung der Potentialgradienten auf Schätzungen an Hand von Potentialkurven für andere Fälle angewiesen. Aus einer Potentialkurve von Rydberg¹⁾ für das Wasserstoffmolekül findet man für das Verhältnis der Potentialgradienten etwa den Wert 12. Setzt man, um vorsichtig zu schätzen, etwa 3 bis 4 ein, so sind die Moleküle der ersten Art mindestens 10mal so stark vertreten wie die der zweiten Art. Die gefundene Abnahme der Intensität um 30% bei der Verkleinerung der kinetischen Energie auf etwa 1/1,6 bei Wasserstoff kann also durch die Moleküle der zweiten Art, deren Anteil an der Streuintensität höchstens 10% beträgt, nicht erklärt werden. Der Widerspruch gegen die klassische Theorie bleibt bestehen. Die Berücksichtigung der Maxwell-Verteilung ändert daran nichts.

Die *Wellenmechanik* verlangt, wie schon in der ersten Arbeit betont wurde, daß die Streufunktion bei den kleinsten Winkeln konstant²⁾ wird. Dieses Verhalten ist in den Messungen angedeutet. Der in den Messungen noch gefundene Anstieg der Streufunktion ist zum Teil darauf zurückzuführen, daß die Winkel noch nicht klein genug waren. Die Messungen zeigen aber, besonders in der logarithmischen Auftragung, daß der Anstieg um so schwächer ist, je größer die Wellenlänge der einfallenden Strahlung wird. (He: 295°, $\lambda = 0,57 \cdot 10^{-8}$ cm, 120°, $\lambda = 0,89 \cdot 10^{-8}$ cm; H₂: 295°, $\lambda = 0,81 \cdot 10^{-8}$ cm, 120°, $\lambda = 1,27 \cdot 10^{-8}$ cm). Zum Teil ist der noch gefundene Intensitätsanstieg auf die Maxwell-Verteilung des Strahles zurück-

¹⁾ R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1932. — ²⁾ S. Mizushima, Phys. ZS. **32**, 798, 1931; H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, l. c.

zuführen, da man aus den Rechnungen von Mizushima¹⁾ entnehmen kann, daß die Streuintensität beim Vorhandensein einer Maxwell-Verteilung noch bei kleineren Winkeln ansteigt, im Vergleich zu monochromatischen Strahlen der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit.

Die Temperaturabhängigkeit bei kleinen Winkeln ist die von der Theorie¹⁾ verlangte (Anwachsen der Streuung mit der Temperatur).

Man könnte glauben, daß bei Wasserstoff die Rotation des Moleküls den Wirkungsquerschnitt beeinflußt und dadurch die beobachtete Erscheinung bei Strahlen verschiedener Temperatur hervorruft. Dagegen spricht der Umstand, daß sie auch bei Helium vorhanden ist, wenn auch entsprechend der kürzeren Wellenlänge weniger ausgeprägt.

Tabelle der mittleren freien Weglängen bei einem Druck von 1 dyn/cm² in cm.

Grenzwinkel in Grad :	H ₂ in Hg		He in Hg			
	0,9	7	0,9	~5	7	10—15
Absolute Temperatur: 120	1,4	2,7	2,5	3,0	5,5	4,7
295	1,7	3,5	3,0	3,4	7,2	5,8
600	—	—	—	—	—	6,9

Die mittleren freien Weglängen, bezogen auf einen Streudruck von 1 Dyn/cm², sind aus der Schwächung des Primärstrahles berechnet. Die Grenzwinkel, die aus den Spaltbreiten und -abständen ermittelt sind, bedeuten, daß Moleküle, die mindestens um diese Winkel abgelenkt sind, als gestreut gelten.

Da offenbar die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung die Einzelheiten der Streufunktion verdeckt, werden die Versuche mit monochromatischen Strahlen fortgesetzt, um dann auch Rückschlüsse auf die wechselseitige Energie zweier Atome ziehen zu können.

Hamburg, Institut für physikal. Chemie d. Hamburgischen Universität.

¹⁾ S. Mizushima, Phys. ZS. **32**, 798, 1931; H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, l. c.

Zum Starkeffekt in Helium.

Von **B. Kullenberg** in Lund.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Mai 1934.)

Es wird über eine Untersuchung über den Stark-Effekt bei den Fowlerschen Heliumlinien λ 4686 und 3203 berichtet. Einige von den früher beobachteten zusammengesetzten Komponenten dieser Linien sind in einfache Komponenten aufgelöst worden. Die Ergebnisse werden mit den Aufspaltungsbildern verglichen, die nach von Epstein und Gordon angegebenen Formeln zur Berechnung der Matrixelemente zu erwarten sind. Es werden ferner Messungen von unvollständigen Aufspaltungsbildern der Paraheliumgruppen $2S - 8Q$ und $2S - 9Q$ mitgeteilt.

Theoretisches über den Stark-Effekt in den Fowlerschen Heliumlinien.

Die elektrische Aufspaltung der Wasserstofflinien sowie der Linien von wasserstoffähnlichen Ionen ist sowohl nach der älteren Quantentheorie¹⁾ als auch nach der Quantenmechanik²⁾ durch die Relation

$$\Delta \nu = \frac{3h}{8\pi^2 m_0 Z e c} F \cdot N = C \cdot F \cdot N$$

bestimmt, wo $\Delta \nu$ die Aufspaltung in Wellenzahlen gemessen, h die Plancksche Konstante, e die Ladung und m_0 die Masse des Elektrons, Z die Kernladungszahl, c die Lichtgeschwindigkeit und N eine ganze Zahl ist. Es gilt

$$N = n(n_1 - n_2) - n'(n'_1 - n'_2),$$

wo n und n' die Hauptquantenzahlen des Anfangs- bzw. Endzustandes und n_1, n_2, n'_1, n'_2 die parabolischen Quantenzahlen sind. Als Wert der Aufspaltungskonstante C ergibt sich, wenn man die Feldstärke F in Volt/cm rechnet, $C = 6,43 \cdot 10^{-5}$ ³⁾. Das Ergebnis der Theorie muß durch eine Berechnung der Intensitäten der verschiedenen Starkeffekt-komponenten vervollständigt werden, die als die Quadrate der betreffenden Matrixelemente erhalten werden⁴⁾.

Schrödinger⁵⁾ hat ein allgemeines Verfahren zur Reihendarstellung der Matrixelemente angegeben und auch für die vier ersten Balmer-Linien die Rechnung durchgeführt, welche zeigt, daß es Komponenten gibt, die hundert- bis tausendmal schwächer sind als der Durchschnitt der Kom-

¹⁾ K. Schwarzschild, Sitzungsber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1916, S. 548; P. S. Epstein, Ann. d. Phys. **50**, 489, 1916. — ²⁾ E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 457, 1926; P. S. Epstein, Phys. Rev. **28**, 695, 1926. — ³⁾ K. Sjögren, Dissertation Lund 1934. — ⁴⁾ W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **33**, 879, 1925. — ⁵⁾ E. Schrödinger, III. Mitteilung, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926.

ponenten und somit nicht auf den Aufnahmen zu erwarten sind. Die Berechnung wird durch von Epstein¹⁾ aufgestellte Formeln sehr vereinfacht, für welche Formeln Gordon²⁾ eine einfache Ableitung angegeben hat.

Da in Gordons Schlußformel ein Druckfehler auftritt, möge er hier korrigiert wiedergegeben werden.

$$\begin{aligned}
 x_{n_1' n_2' m}^{n_1 n_2 m} &= (-1)^{n_1' + n_2'} \cdot \frac{a}{4((\mu - 1)!)^2} \\
 &\cdot \sqrt{\frac{(n_1 + \mu)! (n_2 + \mu)! (n_1' + \mu - 1)! (n_2' + \mu - 1)!}{n_1! n_2! n_1'! n_2'!}} \left(\frac{4 n n'}{(n - n')^2} \right)^{u+1} \left(\frac{n - n'}{n + n'} \right)^{n+n'} \\
 &\cdot \left[\psi_{u-1}(n_1, n_1') \psi_{u-1}(n_2, n_2') - \left(\frac{n - n'}{n + n'} \right)^2 \psi_{u-1}(n_1 + 1, n_1') \psi_{u-1}(n_2 + 1, n_2') \right] \\
 z_{n_1' n_2' m}^{n_1 n_2 m} &= (-1)^{n_1' + n_2'} \frac{a}{4(\mu!)^2} \\
 &\cdot \sqrt{\frac{(n_1 + \mu)! (n_2 + \mu)! (n_1' + \mu)! (n_2' + \mu)!}{n_1! n_2! n_1'! n_2'!}} \left(\frac{4 n n'}{(n - n')^2} \right)^{u+2} \left(\frac{n - n'}{n + n'} \right)^{n+n'} \\
 &\cdot \left\{ \left[(n_1' - n_2') \frac{2(n^2 + n'^2)}{(n + n')^2} - (n_1 - n_2) \frac{4 n n'}{(n + n')^2} \right] \psi_u(n_1, n_1') \psi_u(n_2, n_2') \right. \\
 &\quad \left. - 2(n_1' \psi_u(n_1, n_1' - 1) \psi_u(n_2, n_2') - n_2' \psi_u(n_2, n_2' - 1) \psi_u(n_1, n_1')) \right\} \\
 \psi_u(n_i, n_i') &= 1 - \frac{n_i n_i'}{\mu + 1} \frac{4 n n'}{(n - n')^2} + \frac{n_i (n_i - 1) \cdot n_i' (n_i' - 1)}{(\mu + 1)(\mu + 2) \cdot 2!} \left(\frac{4 n n'}{(n - n')^2} \right)^2 \dots \\
 \mu &= |m|.
 \end{aligned}$$

Mit Benutzung dieser Formeln hat Verfasser die Intensitäten der Starkeffektcomponenten der zwei ersten Fowlerschen Heliumlinien berechnet. Diese Linien sind von Bohr dem wasserstoffähnlichen, ionisierten Helium zugeordnet worden und entstehen durch die Übergänge $n \rightarrow 3$. Die zwei ersten Linien sind $\lambda 4686$ ($n = 4$), $\lambda 3203$ ($n = 5$). Die Ergebnisse der Berechnung sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Hiernach sind im Stark-Effekt der zwei ersten Fowlerschen Heliumlinien nur die folgenden Komponenten mit beobachtbarer Intensität zu erwarten.

$$\begin{aligned}
 \lambda 4686: \quad p: N &= \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5, \pm 6, \\
 s: N &= 0, \pm 1, \pm 2; \\
 \lambda 3203: \quad p: N &= \pm 8, \pm 10, \pm 12, \pm 14, \\
 s: N &= \pm 3, \pm 5, \pm 7, \pm 9.
 \end{aligned}$$

¹⁾ P. S. Epstein, Proc. Nat. Acad. **12**, 629, 1926; **15**, 405, 1929; Phys. Rev. **28**, 695, 1926. — ²⁾ N. Gordon, Ann. d. Phys. **2**, 1031, 1929.

Dies Resultat deckt sich, was λ 4686 betrifft, gut mit der Berechnung der Intensitäten der Starkeffekt-komponenten dieser Linie, die Kramers¹⁾ mit Hilfe des Korrespondenzprinzips durchgeführt hat. Auch mit den Resultaten von Epstein²⁾ liegt wenigstens qualitative Übereinstimmung vor.

Tabelle 1.

Berechnete Intensitäten im Stark-Effekt der Fowlerschen Heliumlinien.

<i>p</i> -Komponenten		<i>s</i> -Komponenten	
<i>N</i>	Intensität berechnet	<i>N</i>	Intensität berechnet
λ 4686			
2	7 166 329	0	137 104 200
3	24 920 064	1	71 542 336
4	52 671 465	2	24 458 166
5	51 121 152	6	159 048
6	30 129 121	7	471 616
10	10 201	8	558 198
11	27 648	9	322 624
12	18 225	14	54
18	1	15	64
Summe:	166 064 206	Summe ³⁾ :	166 064 206
λ 3203			
2	21 600	1	57 132
4	29 584	3	375 700
6	62 500	5	1 342 062
8	345 600	7	1 234 150
10	1 027 404	9	589 698
12	1 299 600	11	5 292
14	885 481	13	22 150
16	1 024	15	32 058
18	3 600	17	21 025
20	2 916	21	18
26	1	23	25
Summe:	3 679 310	Summe:	3 679 310

Ältere experimentelle Untersuchungen. Die Ergebnisse der älteren experimentellen Untersuchungen über den Stark-Effekt in der Fowler-Serie sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Die von Nyquist sowie von Stark, Hardtke und Liebert gefundenen Resultate wurden von Epstein (l. c.) in seiner oben zitierten theoretischen Untersuchung über den Stark-Effekt in der Fowlerschen Heliumserie eingehend diskutiert. Obschon Epstein eine gute Übereinstimmung

¹⁾ H. Kramers, ZS. f. Phys. **3**, 199, 1920. — ²⁾ P. S. Epstein, Ann. d. Phys. **58**, 553, 1919. — ³⁾ Unverschobene Komponente halbiert.

Tabelle 2.

Wellenlänge	Glieder- nummer <i>n</i>	Feldstärke kV/cm	Effekt Å		Beobachter
			<i>p</i>	<i>s</i>	
4685,81	4	38,6	$\pm 1,24$ (3)	0 (6)	Nyquist ¹⁾ Takamine u. Kokubu ²⁾ Foster ³⁾
		100	± 4	0	
		46		$\pm 0,38$	
3203,17	5	26,6	$\pm 1,02$ (5)	0	Stark, Hardtke u. Liebert ⁴⁾
2733,24	6	26,6	$\pm 1,35$ (6)	$\pm 0,51$ (5)	
			$\pm 0,3$ (1)?	0 (7)	

zwischen den theoretischen Resultaten und den Messungsergebnissen feststellen konnte, war eine genauere Prüfung der Theorie auf Grund des dann vorliegenden Materials nicht möglich, weil dies nur Messungen der Grobstruktur umfaßte, indem sämtliche beobachtete Komponenten als komplex angenommen werden mußten.

Nur die Messungen von J. Stuart Foster beziehen sich auf einfache Komponenten. Er beobachtete an der Linie λ 4686 drei violettverschobene *s*-Komponenten; das Fehlen von rotverschobenen Komponenten veranlaßt die Annahme, daß die beobachteten Komponenten die nach Kramers zu erwartenden drei zentralen Komponenten sind, und zwar durch Doppler-Effekt etwas violettverschoben. Verfasser hat noch einige von den in der Tabelle 2 angegebenen komplexen Komponenten in einfache Komponenten aufgespalten erhalten.

Experimentelle Anordnung. Ionisationslinien wie die Fowlerschen Heliumlinien können nicht mit Hilfe der Starkschen Kanalstrahlmethode untersucht werden, weil sie von den Kanalstrahlen nicht in merklicher Intensität zur Emission gebracht werden. Dagegen werden die genannten Linien bei Verwendung der Stark-Lo Surdoschen Kathodenschichtmethode von den Kanalstrahlen angeregt und können in einigermaßen guter Intensität erhalten werden. Die Untersuchung wurde daher nach dieser letzten Methode angestellt. Das Entladungsrohr ist dem von Stark, Hardtke und Liebert (l. c.) benutzten Typus ähnlich, ist aber von Ryde⁵⁾ etwas modifiziert und von ihm beschrieben worden.

¹⁾ H. Nyquist, Phys. Rev. **10**, 226, 1916. — ²⁾ T. Takamine und N. Kokubu, Mem. Coll. Sci. Kyoto **3**, 275, 1919. — ³⁾ J. St. Foster, Astrophys. Journ. **62**, 229, 1925. — ⁴⁾ J. Stark, O. Hardtke und G. Liebert, Ann. d. Phys. **56**, 569, 1918. — ⁵⁾ N. Ryde, Dissertation Lund 1934.

Der zum Betrieb des Rohres benutzte hochgespannte Gleichstrom wurde von einem Hochspannungsaggregat mit zwei Gleichrichterröhren geliefert, wodurch Spannungen bis 20 kV erhalten werden konnten. Als Spannungsmesser diente ein Hochspannungsvoltmeter nach Starke und Schröder (Type pet für maximal 25 kV). Es wurden Stromstärken zwischen 1,5 und 6 Milliamp. benutzt; die Belichtungszeiten betrugen 1 bis 4 Stunden.

Zur spektralen Analyse wurde beim Studium der Linie λ 4686 ein großer, im hiesigen Institut gebauter Glasprismenspektrograph verwendet, der mit einem ganzen und zwei halben Rutherfordischen Prismen (Höhe 5,2 cm, Basislänge 11 cm) von C. Leiss, jene in Youngscher Aufstellung montiert, sowie Zeiss-Achromaten von 95 cm Brennweite und 5 cm Durchmesser versehen ist. Die Plattenlage ist schwach gekrümmt, die Dispersion beträgt bei H_β 18,7, bei λ 4686 Å 15,7 und bei H_γ 10,4 Å/mm.

Bei den ultravioletten Linien wurde zur spektralen Zerlegung ein gleichfalls im Institut gebauter Quarzspektrograph verwendet, der mit einem Cornu-Prisma und zwei Young-Prismen in Youngscher Montierung versehen ist sowie mit einfachen, durch Retusche sphärisch korrigierten Quarzlinsen mit Brennweiten von 81,4 cm für $n = 1,59$ und 5 cm Durchmesser. Die Plattenlage ist stark gekrümmt, die Dispersion beträgt bei λ 3450 Å 15,9 und bei λ 3200 Å 12,3 Å/mm. Die stigmatische Abbildung der Lichtquelle auf dem Spalt wurde mittels eines Tessars von 9 cm Brennweite bzw. eines Quarz-Flußspatachromats von 15 cm Brennweite erreicht. Zur Analyse des Polarisationszustandes wurde in den Strahlengang ein Wollaston-Prisma aus Kalkspat bzw. ein Rochon-Prisma aus Quarz eingeführt.

Experimentelle Ergebnisse. λ 4686. Bei der Aufnahme dieser Linie wurde das Entladungsrohr mit reinem Helium gefüllt; als Verunreinigung auftretender Wasserstoff genügt, um H_β hervortreten zu lassen, durch dessen Aufspaltung die Feldstärke ermittelt wurde. Dabei wurde als Wert des Aufspaltungsfaktors dessen theoretischer Wert $6,43 \cdot 10^{-5}$ angenommen¹⁾.

Die Linie λ 4686 wurde in drei einfache *s*-Komponenten zerlegt, von denen zwei symmetrisch verschoben sind und die dritte unverschoben ist. Dies Aufspaltungsbild ist mit demjenigen identisch, das von Foster beobachtet wurde; doch hat Verfasser keine solche Violettverschiebung gefunden, wie sie Foster beobachtete. Weiter treten sechs symmetrisch gelegene *p*-Komponenten auf, sowie auf einer Platte eine siebente Kom-

¹⁾ Wegen der Bemerkung von W. Steubing in Naturwissensch. 20, 707, 1932 siehe K. Sjögren, Dissertation Lund 1934.

ponente auf der roten Seite, welche letztgenannte jedoch sehr schwach und etwas fraglich ist. Dessen Gegenstück auf der violetten Seite konnte wegen einer sich überlagernden Bandenlinie nicht beobachtet werden, und die Verschiebung ist daher vom Zentrum des Aufspaltungsbildes aus gerechnet, das mit Hilfe der drei vollständig beobachtbaren Komponentenpaare ermittelt wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt, wo der aus Feldstärken und Aufspaltung ermittelte Faktor N der Gleichung (1) für jedes Komponentenpaar angegeben ist.

Tabelle 3.

H_{β}		F kV/cm	λ 4686			
p -Komp. ± 8 cm-1	p -Komp. ± 10 cm-1		s		p	
			$\pm \Delta \nu$	$\pm N$	$\pm \Delta \nu$ cm-1	$\pm N$
56,53	70,56	109,8	3,37	0,95	21,54	6,1
			0	0	17,85	5,0
					14,24	4,0
62,43	78,17	121,5	4,53	1,16	24,41	6,3
			0	0	19,38	5,0
					15,47	4,0
					11,50 ¹⁾ ?	2,9?

Es treten somit die theoretisch zu erwartenden Komponenten auf, abgesehen von den s -Komponenten ± 2 , und die p -Komponenten ± 2 , was aber nicht befremdet, da ihre Intensitäten theoretisch klein sind.

λ 3203. Bei der Aufnahme der ultravioletten Linien wurde das Entladungsröhr mit einem Gemisch von Helium und Wasserstoff gefüllt, welches letzterer durch einen Palladiumdraht zugeführt wurde. Da der Quarzspektrograph trotz der stark gekrümmten Plattenlage nur für ein relativ kleines Spektralgebiet scharf justiert werden konnte, wurden die Wasserstofflinien ziemlich diffus und die Feldstärke daher durch Ausmessung der Paraheliumgruppe $2S - 6Q$ ermittelt, deren Aufspaltung K. Sjögren²⁾ mittels der Kanalstrahlmethode bei mehreren Feldstärken gemessen hat. Bei niedrigen Feldstärken wurden die von Fujioka³⁾ nach Fosters Theorie⁴⁾ berechneten Termverschiebungen benutzt. Nur der Abstand zwischen den Linien $2S - 6S$ und $2S - 6P$ wurde gemessen, und zwar nur im maximalen Feld.

¹⁾ Nur die rotverschobene Komponente beobachtet. — ²⁾ K. Sjögren, Dissertation Lund 1934. — ³⁾ Y. Fujioka, Scient. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. **10**, 99, Tokyo 1929. — ⁴⁾ J. S. Foster, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 137, 1928.

Die Linie λ 3203 wurde in vier symmetrisch gelegene, einfache p -Komponenten aufgespalten; außerdem wurden auf mehreren Platten Andeutungen eines dritten, inneren Komponentenpaares beobachtet, das aber nicht mit Sicherheit gemessen werden konnte. Die von Stark und seinen Mitarbeitern

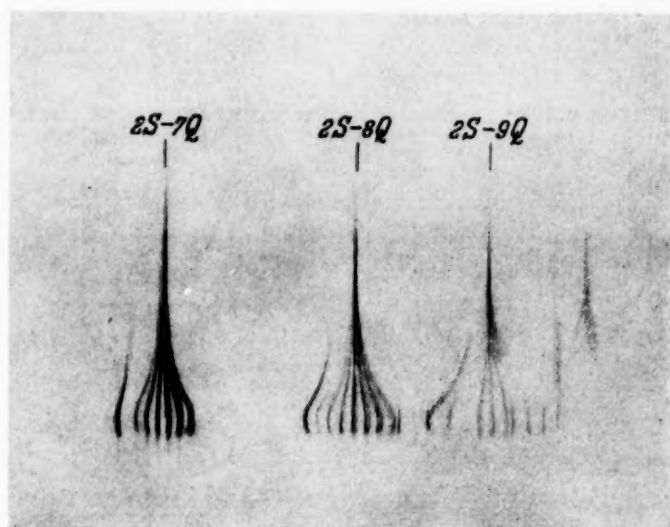


Fig. 1. Lo Surdo-Aufnahme der Paraheliumgruppen $2S-7Q$, $2S-8Q$ und $2S-9Q$ (maximale Feldstärke 33,5 kV/cm).

beobachteten s -Komponenten konnten jedoch nicht in einfache Komponenten aufgespalten werden; es ist aber wahrscheinlich, daß auch diese Komponenten komplex sind. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Abstand der Linien 2 <i>S</i> –6 <i>S</i> und 2 <i>S</i> –6 <i>P</i>	<i>F</i>	λ 3203				Bemerkungen
		<i>s</i>		<i>p</i>		
		<i>Δν</i> cm ^{–1}	<i>N</i>	<i>Δν</i> cm ^{–1}	<i>N</i>	
<i>Δν</i> cm ^{–1}	kV/cm	cm ^{–1}		cm ^{–1}		
433,8	102,4	23,5	7,1	47,1 38,5	14,3 11,7	<i>s</i> -Komp. komplex <i>p</i> -Komp. einfach
474,7	116,3	25,6	6,8	52,0 44,6	13,9 11,9	

Es treten somit die theoretisch zu erwartenden p -Komponenten ± 12 und ± 14 auf, während die nach der Theorie gleich intensive Komponente ± 10 nicht mit meßbarer Intensität vorhanden ist.

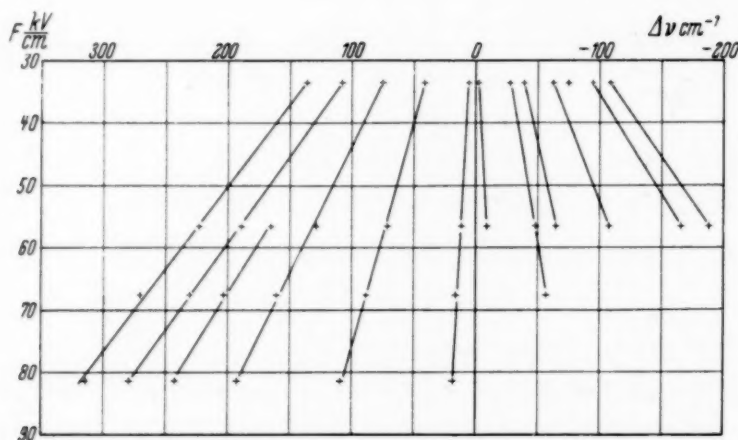
Die Paraheliumgruppen $2S-8Q$ und $2S-9Q$. Auf einigen Aufnahmen wurden mehr oder weniger vollständig die Paraheliumgruppen

Tabelle 5. $2S - 8Q$.

$2S-6S-2S-6P$ cm ⁻¹	F kV/cm	$8S$ cm ⁻¹	$8D$ cm ⁻¹	$8F$ cm ⁻¹	$8G$ cm ⁻¹	$8H$ cm ⁻¹	
220,6	33,5	136,2	107,8	75,2	41,1	5,7	— 2,5
284,0	56,6	223,2	189,1	165,7	128,6	70,9	— 9,3
319,1	67,6	269,9	230,3	202,9	160,3	88,2	16,1
369,0	81,4	313,8	279,2	242,5	192,4	108,7	17,7

$2S-6S-2S-6P$ cm ⁻¹	$8I$ cm ⁻¹	$8K$ cm ⁻¹	$8P$ cm ⁻¹
220,6	— 28,0	— 39,3	— 62,3
284,0	— 48,4	— 64,7	— 74,5
319,1	— 56,9		— 94,1
369,0			— 108,4

$2S - 8Q$ und $2S - 9Q$ erhalten. Die erstere wurde bei mehreren, immer maximalen Feldstärken bis 80 kV/cm gemessen, die letztere nur bei einer Feldstärke. Es konnten gute Aufnahmen nur dann erhalten

Fig. 2. $2S - 8Q$.

werden, wenn kein Polarisationsprisma benutzt wurde, und der Polarisationszustand wurde daher nicht mit Sicherheit festgestellt. Die Verschiebungen wurden gegen die Linien $2S - 8P$ bzw. $2S - 9P$ im feldfreien Gebiet gemessen. Die Messungsergebnisse sind in den Tabellen 5 und 6 wiedergegeben.

Die Abhängigkeit der Verschiebungen in der Gruppe $2S - 8Q$ von der Feldstärke ist in Fig. 2 graphisch dargestellt und zeigt sich als vollständig linear, wie es Fosters Theorie bei höheren Feldstärken fordert. Eine Berechnung der Verschiebungen nach genannter Theorie wurde vorläufig nicht angestellt.

Tabelle 6.

$2S - 9Q$.

$6S - 6P = 220,6 \text{ cm}^{-1}$; $F = 33,5 \text{ kV/cm}$.

$9S$	$+ 163,7 \text{ cm}^{-1}$	$9H$	$+ 26,9 \text{ cm}^{-1}$
$9D$	$+ 128,2$	$9I$	$- 12,1$
$9F$	$+ 102,2$	$9K$	$- 49,3$
$9G$	$+ 62,5$		

$2S - 9S$.

$F \text{ kV/cm}$	$\Delta \nu \text{ cm}^{-1}$	$F \text{ kV/cm}$	$\Delta \nu \text{ cm}^{-1}$	$F \text{ kV/cm}$	$\Delta \nu \text{ cm}^{-1}$
31,8	154,5	38,8	194,0	65,8	346,7
33,5	163,7	56,2	283,3		

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. John Koch, der diese Untersuchung angeregt und mit förderndem Interesse verfolgt hat, herzlich zu danken.

Lund, Fysiska Institutionen, Mai 1934.

Die Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung von Kupferoxydul¹⁾.

Von G. Mönch in Erlangen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1934.)

Die Oberfläche eines Kupferoxydulstückes, das auf einer Metallelektrode im Vakuum befestigt ist, wird nach einer Temperatursteigerung des stets gleichmäßig erwärmten Kupferoxydulstückes von 100° um etwa 0,15 Volt elektro-negativer (Elektronen abstoßend). Auf Grund der angeführten Meßergebnisse läßt sich die Grenzschrift, deren temperaturbedingte Potentialsprünge für diesen Effekt verantwortlich zu machen wären, nicht näher angeben. Es könnten der Übergang Metall/Cu₂O oder Cu₂O/Vakuum, schließlich beide gleichzeitig hierfür in Frage kommen. Ein Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Ergebnissen macht die Annahme wahrscheinlich, daß der hier beobachtete Effekt die Änderung der Voltaspannung Cu₂O/Vakuum, also schlechthin die des Kupferoxyduls mit der Temperatur ist. — In einem Anhang wird die Voltaspannung des gemischten Leiters Ag₂S an seinem Umwandlungspunkt bei 176° C gegenüber Metall untersucht und kein Sprung der Voltaspannung gefunden.

Methode und Anordnung. Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Voltaspannung von Cu₂O wurde an einem Rohr durchgeführt, dessen Kupferoxydulanode in der Temperatur verändert werden konnte, während die Glühkathode davon unbeeinflusst gleich bleibende Emission abgab²⁾. Solange die Temperatur der Anode konstant blieb, durfte die Stromspannungskennlinie über lange Zeiten keine Änderungen zeigen. Nur erst dann konnte eine Verschiebung dieser Kurve bei Temperaturerhöhung der Anode als Änderung seiner Voltaspannung gedeutet werden.

Als weitere Sicherheitskriterien kamen die Reproduzierbarkeit der Verschiebung und unbedingte Unveränderlichkeit der Glühemission bei der Erwärmung der Anode hinzu. Diese hier geforderten Bedingungen wurden bereits durch die Bauart des Versuchsrohres der Fig. 3 mit den in Fig. 4 und 5 wiedergegebenen³⁾, wassergekühlten Kathodeneinschmelzungen erfüllt. Für die Messungen an Cu₂O konnte also das gleiche für Metalle benutzte Rohr verwendet werden. Die Umänderung für die neuen Zwecke

¹⁾ Erlanger Habilitationsschrift 4. Teil. Teil 1, 2 und 6 erscheinen in den Erlanger Ber., Teil 3 bis 5 in der ZS. f. Phys. 1934. — ²⁾ Der Verwendung der Kennlinienmethode stand auf Grund den vorhergehenden Erfahrungen (ZS. f. Phys. 68, 244, 1931) bei Einhaltung der als notwendig erkannten Begrenzung der Stromstärke kein Hinderungsgrund entgegen. — ³⁾ G. Mönch, ebenda 90, 433, 1934.

bestand allein in dem Auswechseln des auf dem Anodentisch befestigten Materials. An Stelle der Metallplatten wurden Kupferoxydulstücke angebracht.

Versuchsmaterial. Zur Herstellung einer Cu_2O -Anode standen an Material Cupritkristalle, polykristalline Cu_2O -Stücke in Plattenform und auf Kupfer aufgewachsenes Cu_2O zur Verfügung. Die Beschränkung auf die aufgewachsenen Stücke ergab sich zwangsweise. Oberfläche und Auflagefläche des Cu_2O durften keine Temperaturdifferenz zeigen, da hierdurch eine Thermospannung entsteht¹⁾. Wegen der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Cu_2O konnte aber eine Temperaturgleichheit für die hier gewählte Anordnung nur bei sehr dünnen Schichten erreicht werden (siehe unter „Kontrollversuche“). Diese mußten auf der metallischen Unterlage fest anliegen, also am besten aufgewachsen sein.

Ergebnisse. Nachdem das Kupferoxydul längere Zeit im Vakuum auf 300° gehalten wurde, konnte eine Verschiebung der Kennlinie mit der Tem-

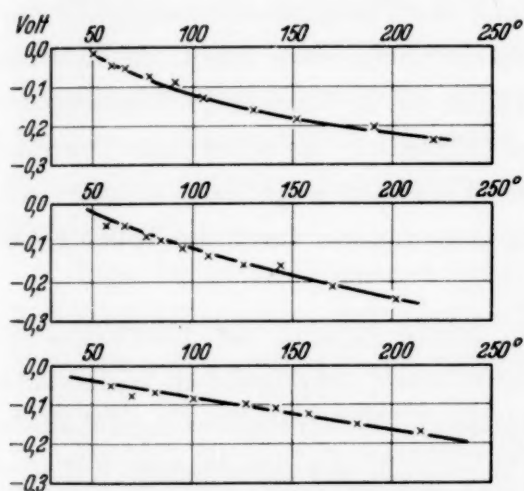


Fig. 1. Beispiele für die Zunahme der Elektronenabstoßung (Negativerwerden) einer Kupferoxydulanode (dünne Schicht auf Mutterkupfer) mit der Temperatur.

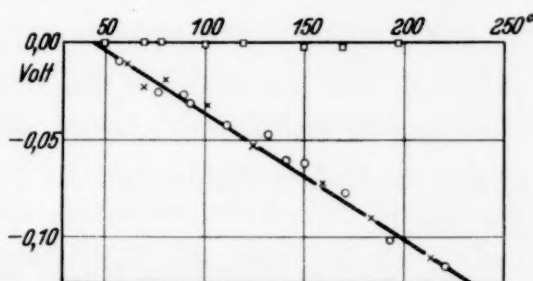


Fig. 2. $\times\times\times$ und $\circ\circ\circ$ sind Beispiele für die Zunahme der Elektronenabstoßung einer Kupferoxydulanode mit der Temperatur. $\square\square\square$ Beispiel für ein temperaturunabhängiges Verhalten, wenn die Oberfläche der Cu_2O -Anode noch mit einer aufgedampften Silberschicht bedeckt ist und die Elektronen durch das Cu_2O fließen müssen.

peratur beobachtet werden. Sie war reversibel und streng reproduzierbar. Fig. 1 zeigt mehrere derartige beobachtete Kurven. Die Richtung der Verschiebung ist dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronenstrom mit steigender Temperatur abnahm, die Oberfläche also die Elektronen mehr abstieß.

Kontrollversuche. Bevor auf die theoretischen Vorstellungen zur Erklärung dieser Beobachtung eingegangen werden soll, muß auf eine sehr

¹⁾ G. Mönch u. St. Stechhöfer, ZS. f. Phys. 84, 59, 1933.

triviale Erklärungsmöglichkeit aufmerksam gemacht werden, die nur durch einen Kontrollversuch widerlegt werden konnte.

Es war vorstellbar, daß Cu_2O bei Temperaturerhöhung Gas abgab und dieses in unmittelbarer Nähe der Glühkathode den Elektronenstrom zur Anode behinderte. Die Gasabgabe würde eine Temperaturabhängigkeit des Elektronenstromes im gefundenen Sinne hervorrufen. Läge dieser Fall hier vor, dann würde der Temperatureffekt auch an Metallelektroden auftreten, wenn in unmittelbarer Nähe des Metalles Kupferoxydul erwärmt würde.

Um diese Möglichkeit nachzuprüfen, wurde eine Cu_2O -Oberfläche, die den Effekt vorher gezeigt hatte (Fig. 2), oberflächlich bis auf einen Rand versilbert. Die aus den drei Schichten Mutterkupfer, Cu_2O und Silberhaut gebildete Anode verhielt sich genau so wie eine massive Metallelektrode. Es war, wie Fig. 2 zeigt, bei steigender Temperatur keine Verschiebung der Kennlinie, d. h. keine Veränderung des Voltapotentiales festzustellen, trotzdem die Elektronen durch das Cu_2O hindurch mußten. Dieser Versuch zeigt, daß die Beobachtung der Temperaturabhängigkeit der „Voltaspannung“ an einer Cu_2O -Oberfläche nicht etwa durch die hier als möglich aufgeführte Unsauberkeit zu erklären ist. Er beweist die Temperaturgleichheit von Mutterkupfer, Cu_2O und Silberhaut, da sonst eine Thermo-spannung zu beobachten gewesen wäre. Außerdem zeigt der Versuch noch einmal die Unbeeinflussbarkeit der Kathodenemission durch die Temperatur der Anode.

Als weitere Kontrolle wurde nach einem Einfluß der Elektrometeraufladung durch den von der Temperatur stark abhängenden Widerstand des Kupferoxyduls gesucht. Zwischen Anode und Elektrometer eingeschaltete hochohmige Widerstände änderten an der Größe der gemessenen Aufladezeiten nichts. Diese äußeren Widerstände waren also gegenüber dem inneren Widerstand der Röhre zu vernachlässigen. Hierfür sprach außerdem das Ergebnis mit der Mutterkupfer- Cu_2O -Silberanode und eine Durchrechnung für vorliegende Verhältnisse.

Besprechung des Ergebnisses. Das Ergebnis der Messung besteht darin, daß zwischen heißem und kaltem Kupferoxydul eine Voltaspannung gemessen wird, die bei 100° Temperaturunterschied etwa — 0,15 Volt beträgt.

Wo ist nun der Ort zu suchen, der diese Spannung bedingt? Weder innerhalb des Metalles mit dem Temperaturgefälle, noch innerhalb des gleichtemperierten Kupferoxydulstückes wird er anzunehmen sein. Es bleiben die Grenzflächen Vakuum/ Cu_2O (äußere Fläche) und Cu_2O /Metall (innere Fläche) (Fig. 3).

Zusammen mit dem Kontrollversuch an der geschichteten Anode, bei der an Stelle der Grenzfläche Vakuum/ Cu_2O die Flächenfolge Vakuum/Metall und Metall/ Cu_2O trat, läßt sich ohne weitere vorherige Festlegung auf einen bestimmten theoretischen Standpunkt keine Entscheidung treffen. Die Versuche ließen sich durchaus erklären, sowohl durch eine Temperaturabhängigkeit der Grenzpotentiale an der inneren Fläche als an der äußeren Fläche oder durch eine Summe der beiden. Da der Gegensatz Cu_2O /Metall kleiner ist als der Unterschied Cu_2O /Vakuum — jedenfalls was ihre elektrischen Eigenschaften anbelangt —, so ist man geneigt, den Effekt an die Grenzflächen Cu_2O /Vakuum zu verlegen. Diese mehr obenhin getroffene Entscheidung wird erhärtet durch theoretische Ableitungen. Nach der Fermischen Statistik führt die Berechnung der Thermospannung zwischen Kupferoxydul und Metall unter Benutzung der von Sommerfeld aufgestellten Beziehungen zu dem Ergebnis, daß die Thermospannung vorwiegend durch den temperaturbedingten Abfall der Elektronenkonzentration innerhalb des Kupferoxyduls bestimmt wird¹⁾. Numerisch ist das Rechenergebnis in bester Übereinstimmung mit der Erfahrung²⁾.

Dies ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß die Summe der Potentialsprünge an der Grenze Metall- Cu_2O für die eine und Cu_2O -Metall für eine andere Temperatur gegenüber dem „inneren Thermoeffekt“ praktisch zu vernachlässigen ist.

Da nun der hier beobachtete Effekt von der gleichen Größe ist wie die Thermospannung Cu_2O /Metall, nämlich etwa 0,1 Volt für 100° Temperaturdifferenz, so wollen wir auch jetzt versuchsweise die Differenz der Potentialsprünge Metall/ Cu_2O für verschiedene Temperaturen gegenüber dem Unterschied der Potentialsprünge Cu_2O /Vakuum für die gleichen zwei Temperaturen vernachlässigen.

Berechnung der Voltaspannungen.

Wir gehen von dem früher bei der Berechnung der Thermospannung eines Elementes Metall/ Cu_2O /Metall erhaltenen Ergebnis aus. Es ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß die Summe der Potentialsprünge an den Grenzen Halbleiter/Metall keinen wesentlichen Beitrag zum gesamten

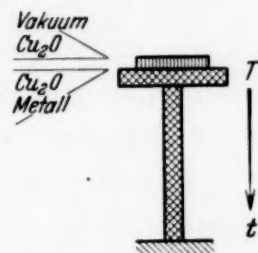


Fig. 3. Modell der Anode mit den Grenzschichten Vakuum/ Cu_2O und Cu_2O /Metall und dem Temperaturgefälle T bis t im Metall. XXXX Metall, |||| Cu_2O .

¹⁾ G. Mönch, ZS. f. Phys. **83**, 247, 1933. — ²⁾ G. Mönch u. St. Stechhöfer, ebenda **84**, 59, 1933.

Potential liefert. Damit bleibt die folgende Berechnung auf die Änderung der Elektronenkonzentration beim Übergang von Cu_2O zum Vakuum beschränkt. Daß derartige Berechnungen kaum mehr als die Größenordnung wiedergeben können, soll dabei nicht vergessen werden.

Eine kurze Betrachtung wird die früheren Rechenergebnisse im folgenden als anwendbar erkennen lassen. Die Messungen bestimmen den Potentialunterschied $P_1 - P_2$ der dem Vakuum zugekehrten Oberfläche 1 und 2 (Fig. 4a), wenn die Enden I und II auf gleichem Potential sind. $P = P_2 - P_1$ ist die Spannung der offenen Kette Vakuum/ $(\text{Cu}_2\text{O})_{T'}$ /Metall/ $(\text{Cu}_2\text{O})_{T'}$ /Vakuum. Denken wir uns die Kette anstatt bei I und II geschlossen zwischen 1 und 2, etwa durch ein leitendes (Elektronen-) Gas verbunden (Fig. 4b), dann ist an den Enden II und I die Spannung $P_{II} - P_I = -P_2 + P_1 = -P$.

Gemessen wurde $P_2 - P_1$; die Berechnung wird sich des Modells der Fig. 4b bedienen und $P_{II} - P_I$ bestimmen. Falls die Theorie befriedigen soll, müssen die Ergebnisse, abgesehen vom Vorzeichen, übereinstimmen.

Im Anschluß an die Betrachtungen Eckarts¹⁾ bestehe auch bei 3 und 4 (Fig. 4b), also außerhalb der Kupferoxyduloberflächen, die endlichen

Elektronenkonzentrationen n_3 und n_4 . Die Berechnung der Spannung zwischen I und II soll für verschiedene Annahmen über die Größen n_3 und n_4 durchgeführt werden. Diese wird verschieden ausfallen, je nach der Bedeutung und dem numerischen Wert, die wir der äußeren Austrittsarbeit W_a , der Bildkraft geben.

Ganz allgemein soll W_a temperatur-

unabhängig sein. Sie fällt also beim Endergebnis stets heraus und soll deswegen auch in keiner Gleichung mitgeführt werden.

1. Annahme. Um die Größenordnung der Voltaspannung zu überschlagen, denken wir einmal die Potentialsprünge beim Übergang von 1 zu 3 und von 2 zu 4 fort, also die Kupferoxydulstücke durch eine Strecke mit kontinuierlich sich ändernder Elektronenkonzentration verbunden. Dann entspricht die Zusammenstellung vollständig der eines Thermoelementes Metall/ Cu_2O /Metall. Wird für die Elektronenkonzentration des Kupferoxyduls n die Form $n_0 e^{-\frac{\epsilon V}{kT}}$ gewählt und hierfür die mittleren Werte

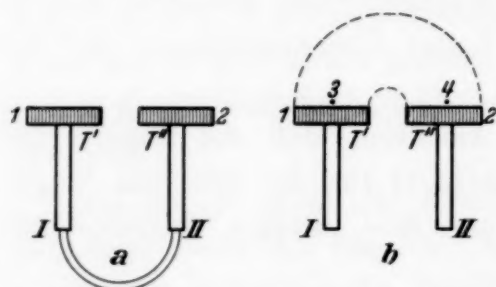


Fig. 4. Hilfsfiguren zu einer Betrachtung, an die sich ein Berechnungsversuch der gemessenen Ergebnisse anschließt.

¹⁾ C. Eckart, ZS. f. Phys. **47**, 38, 1928.

$V = 0,3$ Volt und $n_0 = 10^{18}$ eingesetzt, so verläuft $\log n$ zwischen 1 und 2 etwa in der Form, wie sie Fig. 5 zeigt. Für $T'' = 400^\circ$ und $T' = 300^\circ$ ist ungefähr ¹⁾

$$P_{II} - P_I = 0,1 \text{ Volt.}$$

2. *Annahme.* Es ist vorstellbar, daß in der unmittelbaren Nähe der Oberfläche eine große Elektronenkonzentration besteht, die mit der Entfernung von ihr stark abnimmt. Die Zahl der Elektronen soll hier beispielsweise an der Oberfläche gleich der in der Oberfläche angenommen, der Minimumwert im Vakuum $(n_V)_{\min} = 10$ angesetzt werden. Den Verlauf der Größe $\log n_V$ gibt Fig. 6 wieder.

Im Kupferoxydul sei die Elektronenkonzentration

$n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}$ und $n_0 = 10^{18}$, $V = 0,3$ Volt. Dann werde zur Berechnung des Potentials $P_{II} - P_I$ die Elektronenkonzentration im Vakuum n_V in Abhängigkeit von der Temperatur in der Form

$$n_V = n_{V_0} e^{-\frac{\varepsilon V_V}{kT}} \text{ angesetzt.}$$

Die Werte für n_{V_0} und V_V ergeben sich aus den Grenzbedingungen

$$n_{V_0} e^{-\frac{\varepsilon V_V}{kT'}} = 10 \text{ und } n_0 e^{-\frac{\varepsilon V}{kT''}} = n_{V_0} e^{-\frac{\varepsilon V_V}{kT''}}.$$

Hieraus folgt für $T'' = 400^\circ$ und $T' = 300^\circ$

$$n_{V_0} = 8 \cdot 10^{53}, \quad V_V = 0,874 \text{ Volt.}$$

Diese Darstellung des Abfalles der Elektronenkonzentration von den Elektrodenoberflächen aus zum Vakuum sagt nicht etwa, daß eine maximale Elektronenkonzentration von $8 \cdot 10^{53}$ anzunehmen sei. Den Größen n_{V_0} und V_V kommt kein physikalischer Sinn zu. Um die gewählten Bedingungen des Abfalles der Elektronenkonzentration im Vakuum von der des Cu_2O aus bis auf 10 pro cm^3 in eine mathematische Form zu bringen, wurde zu der

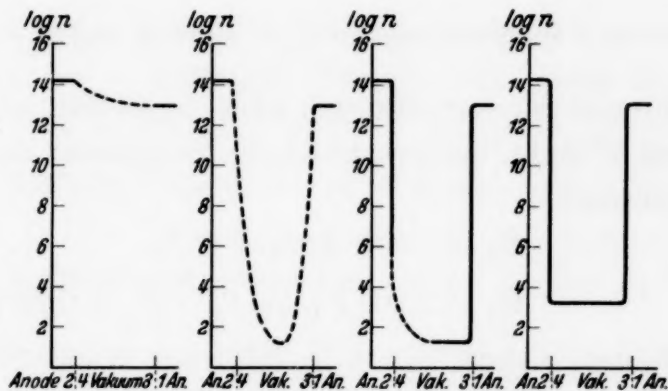


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 8.

Fig. 9.

Verschiedene Annahmen über den Verlauf von $\log n$ beim Übergang von der heißen Anode 2 über das Vakuum (von 4 bis 3) zur kalten Anode 1 (siehe Fig. 4b).

¹⁾ G. Mönch, ZS. f. Phys. 83, 251, 1934.

im Cu_2O angenommenen Konzentrationsänderung mit der Temperatur $n_0 e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}$ noch der Abfall $e^{-\frac{\varepsilon(a+bT)}{kT}}$ zugefügt und in der Form $n_V = n_0 e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon(a+bT)}{kT}}$ geschrieben. Es lassen sich demnach $n_{V_0} = n_0 e^{-\frac{\varepsilon b}{k}}$ und $V_V = V + a$ setzen.

$P_{\text{II}} - P_{\text{I}}$ ist die Summe der Integrale $\Theta_2 = \int_2^0 \varepsilon F dx$ von 2 bis zum Punkt 0 im Vakuum, wo $n_V = 10$ wird und $\Theta_1 = \int_0^1 \varepsilon F dx$ von 0 bis 1. Das Integral Θ_2 erstreckt sich über ein Gebiet, auf dem die Temperatur T'' auf T' sinkt, dagegen bleibt die Temperatur des Integrationsweges von Θ_1 konstant.

Θ_2 ist nach Formel (7)¹⁾,

$$\Theta_2 = 2,303 V_V \log (T''/T') = 0,92 \text{ Volt.}$$

Θ_1 ist:

$$\Theta_1 = 1,98 \cdot 10^{-4} T' \log (n_V/n_1) = -0,71 \text{ Volt.}$$

Daher ist

$$P_{\text{II}} - P_{\text{I}} = 0,21 \text{ Volt.}$$

(Für $n_{V_{\min}} = 10^4$ wird $P_{\text{II}} - P_{\text{I}} = 0,18 \text{ Volt.}$)

3. *Annahme.* Die Potentialschwelle (W_a), die bisher praktisch überhaupt nicht beachtet wurde ($W_a = 0$), soll jetzt so groß angenommen werden, daß für $T' = 300^\circ$ nur ein beschränkter Anteil der gesamten freien Elektronen des Kupferoxyduls die genügende kinetische Energie hat, um in das Vakuum zu gelangen. Von einer gewissen Geschwindigkeit c_{\min} an soll die Zahl der gesamten Elektronen des Geschwindigkeitsintervalles zwischen c_{\min} und $c = \infty$ so groß sein, daß sie die Elektronenkonzentration des Kupferoxyduls von $10/\text{cm}^3$ bestreitet. Für den Gleichgewichtszustand wird dann auch die Elektronenkonzentration im Vakuum $10/\text{cm}^3$ betragen. Durch diese Forderung ist c_{\min} als Grenze eines numerisch bestimmten Integrals festgelegt.

Zur Bestimmung von c_{\min} nehmen wir die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in der Form

$$N = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} c^2 e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc$$

¹⁾ Formel (7): ZS. f. Phys. **83**, 251, 1933. Das erste Glied wurde wegen seiner geringen Größe vernachlässigt.

an. N ist die Zahl der Elektronen pro cm^3 mit der Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$, wenn n die Gesamtzahl der Elektronen, also $n = n_0 e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}$ vorstellt. Gesucht ist jetzt c_{\min} , für das

$$\int_{c_{\min}}^{c=\infty} 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k T} \right)^{3/2} c^2 e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc = 10$$

wird.

Wir lösen die Frage nach der zu bestimmenden Grenze graphisch, indem wir N/dc in Abhängigkeit von c auftragen (für $dc = 1$). Nach dem Einsetzen der Konstanten wird N für $T' = 300^\circ$

$$N_{T'=300^\circ} = 2,375 \cdot 10^{-8} c^2 e^{-1,0558} \cdot 10^{-14} c^2 \Delta c,$$

für $T'' = 400^\circ$

$$N_{T''=400^\circ} = 2,773 \cdot 10^{-7} c^2 e^{-0,8218} \cdot 10^{-14} c^2 \Delta c.$$

Fig. 7 zeigt N_T/dc in Abhängigkeit von c für $T' = 300^\circ$ und $T'' = 400^\circ$.

Gesucht ist jetzt c_{\min} , für das $n_3 = \int_{c_{\min}}^{c=\infty} N_{T'=300^\circ} dc = 10$ wird, d. h. die

Stelle auf der Abszisse (Fig. 7), von der ab das Integral, erstreckt bis $c = \infty$, den Flächeninhalt 10 hat. Für c_{\min} ergibt sich $5,18 \cdot 10^7 \text{ cm/sec}$,

hieraus folgt für $n_4 = \int_{c_{\min}}^{c=\infty} N_{T''=400^\circ} dc$ der Wert $n_4 = 2,4 \cdot 10^5$.

Unter Berücksichtigung dieses Ergebnisses ist der Verlauf der $\log n$ -Kurve etwa wie der in Fig. 8. An der Oberfläche beim Übergang von 2 zu 4 fällt $\log n$ von 14,25 auf

5,38, senkt sich weiter auf 1 und springt beim Übergang von 3 zu 1 auf 12,96 zurück. Das Potential $P_{II} - P_I$ ist wieder die Summe der Integrale Θ_1 und Θ_2 über die stetigen Gebiete. Hinzu kommen aber noch Θ_3

und Θ_4 , die Integrale für die Stellen, wo n_1 auf n_3 und n_2 auf n_4 springen. Zur Berechnung wird der Verlauf von n_V zwischen den

Elektroden wie früher in der Form $n = n_{V_0} e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}$ mit den Grenzbedingungen $T'' = 400^\circ$, $n_V = 2,4 \cdot 10^5$ und $T' = 300^\circ$, $n_V = 10$ angesetzt.

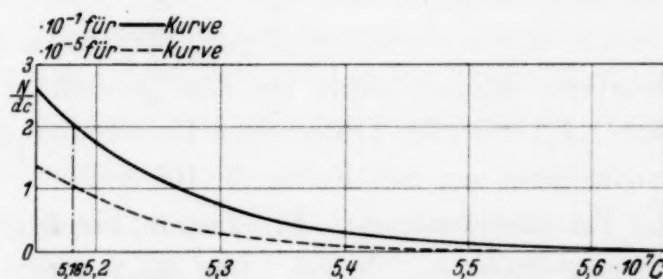


Fig. 7. Kurven zur Bestimmung von N , der Zahl der Elektronen in $1 \text{ cm}^3 \text{ Cu}_2\text{O}$, deren Geschwindigkeiten zwischen c und $c + dc$ liegen. (—: für $T = 400^\circ$, ----: für $T = 300^\circ$ absol.).

Es ergibt sich:

$$n_{V_0} = 10^{17,55}, \quad V = 1,054 \text{ Volt}$$

und somit

$$\Theta_2 = 0,294, \quad \Theta_1 = 0$$

und die Differenz $\Theta_3 + \Theta_4$ zu etwa $-1 \cdot 10^{-2}$ Volt; schließlich ist

$$P_{II} - P_I = 0,28 \text{ Volt.}$$

4. *Annahme.* Die Potentialschwelle (W_a) sei derart hoch, daß so gut wie keine Elektronen in das Vakuum gelangen. Die Elektronenkonzentration im Vakuum sei durch den Elektronenstrahl entsprechend den hier gewählten Versuchsbedingungen zu $n = 10^3$ bestimmt. Der Verlauf von $\log n$ zwischen 1 und 2 ist aus Fig. 9 zu entnehmen.

$$P_{II} - P_I \text{ ergibt sich}^1) \text{ zu } 0,30 \text{ Volt.}$$

Die vier verschiedenen Annahmen, die sich in den angenommenen Übergängen zwischen einem Kupferoxydulstück der einen zu dem gleichen einer anderen Temperatur im Vakuum unterscheiden, führen auf die gleiche Größenordnung der berechneten Spannung. Die Änderung der Voltaspannungsdifferenz ist nach den theoretischen Ableitungen von der Größe 0,1 bis 0,3 Volt für 100° Temperaturdifferenz. Die Versuchsergebnisse bestätigen diese Vermutung, denn die gemessenen Änderungen schwanken zwischen 0,1 und 0,15 Volt auf 100° Temperaturunterschied.

Anhang.

Voltaspannung an Ag_2S .

Fragestellung. Metalle zeigen an den Stellen ihrer Phasen- oder Modifikationsänderungen Sprünge in der Austrittsarbeit, wie Arbeiten von Goetz, Wehnelt und Seiliger, Siljeholm und anderen²⁾ belegen. Ein derartiger Sprung wurde für den gemischten Leiter Ag_2S gesucht, der nach Klaiber³⁾ bei 179°C einen Umwandlungspunkt hat, an dem sich die Leitfähigkeit um den Faktor $3 \cdot 10^2$ ändert.

Versuchsanordnung. Mit dem in Fig. 3 gezeichneten Rohr⁴⁾ war die Messung leicht ausführbar. Das Ag_2S mußte auf dem Kupfertisch, der gleichzeitig als Anode diente, befestigt und hier bis über die Umwandlungstemperatur erhitzt werden. Eine Bestimmung der Kennlinie vor und nach der Umwandlung ließ entscheiden, ob die Voltaspannung sich mit der Modifikationsänderung ändert.

¹⁾ G. Mönch u. St. Stechhöfer, a. a. O. — ²⁾ A. Goetz, ZS. f. Phys. **53**, 494, 1929; A. Wehnelt u. S. Seiliger, ebenda **38**, 443, 1926; G. Siljeholm, Ann. d. Phys. **10**, 178, 1931. — ³⁾ F. Klaiber, Ann. d. Phys. **3**, 229, 1929. — ⁴⁾ G. Mönch, ZS. f. Phys. **90**, 433, 1934.

Versuchsstoffe. Die Untersuchung fand an Silberplatten statt, die oberflächlich in Ag_2S verwandelt waren. Die Temperatur wurde am Silber mit dem Thermoelement bestimmt.

Ergebnisse. Die Messungen ließen keinen Sprung der Voltaspannung beobachten, der größer als $\frac{1}{100}$ Volt gewesen wäre. Wahrscheinlich ist er sogar kleiner als $\frac{1}{500}$ Volt¹⁾.

Die Behauptung Fleischmanns²⁾, daß kein Sprung an dem Umwandlungspunkt auftrete, die sich nur auf überschlägige Versuche stützt, kann hier nach Messungen größerer Empfindlichkeit bestätigt werden. Eine begründete Erklärung für dieses gegenüber dem Cu_2O unterschiedliche Verhalten läßt sich nicht geben, da die Verhältnisse beim Ag_2S viel weniger einfach liegen; es lassen sich allerhöchstens Vermutungen aussprechen:

Die Ergebnisse an Cu_2O , die eine Abhängigkeit der Voltaspannung von der Temperatur ergaben, wurden in den vorhergehenden Betrachtungen durch folgende Annahme zu erklären versucht. Der Potentialsprung an der Grenze Cu_2O /Metall für die Temperatur T' wird im Vergleich zu dem Potentialsprung derselben Grenze für die höhere Temperatur T'' als unwesentlich verschieden angesehen, die Differenz dieser beiden Potentialsprünge als klein gegenüber der Differenz der Sprünge Cu_2O /Vakuum für T' und T'' . Diese Annahme wurde ausführlich begründet.

Bei Ag_2S kann diese Behauptung nicht ohne weiteres aufrechterhalten werden. Für eine derartige Aussage fehlt das notwendige Versuchsmaterial und die Kenntnis der für die Rechnung notwendigen Größen. Außerdem ist die Behandlung des Falles Ag_2S wegen seiner gemischten Leitfähigkeit weniger einfach. Es erscheint durchaus möglich, daß der Potentialsprung ($W_a - W_i$) an der Grenze $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ sich in wesentlich gleichem Maße mit der Temperatur ändert wie der Potentialsprung an der Stelle $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Vakuum}$. Die hier mitgeteilten Meßergebnisse an Ag_2S weisen auf die Wahrscheinlichkeit dieser Möglichkeit hin.

Der Großzügigkeit von Herrn Prof. Gudden verdanke ich es, daß mir neben den Assistentenpflichten genügend Zeit für eine selbständige, langwierige und im Erfolg besonders ungewisse Arbeit blieb. Herrn Prof. P. Pringsheim bin ich zu besonderem Dank verpflichtet für die Überlassung seines eigenen Quadrantenelektrometers. Den Vereinigten Sauerstoffwerken G. m. b. H., Nürnberg, danke ich für die kostenlose flüssige Luft.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1934.

¹⁾ Auch am Umwandlungspunkt von AgJ bei 146° wurde kein Sprung festgestellt. — ²⁾ R. Fleischmann, Ann. d. Phys. 5, 73, 1930.

Protonenemission durch Bor und Phosphor unter der Einwirkung energiereicher α -Strahlen.

Von **R. F. Paton** in Urbana, Illinois.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Juli 1934.)

Bor und Phosphor wurden mit α -Strahlen von 8,6 cm Reichweite beschossen und die Energien der dabei emittierten Protonengruppen für Winkel von 90° , teilweise auch für Winkel von 0° , mit Hilfe eines Proportionalzählers gemessen. Gleichartige Messungen wurden auch für α -Strahlen kürzerer Reichweite durchgeführt. Die gefundenen Werte sind am Schluß der Arbeit in § 7 zusammengestellt.

§ 1. *Einleitung.* Seit einer Reihe von Jahren ist bekannt, daß der Borkern bei Beschießung mit α -Strahlen Protonen hoher Energie emittiert. Dabei fängt der Borkern das α -Teilchen ein und wandelt sich in ein anderes Element um. Die Geschwindigkeit bzw. Reichweite der Protonen hängt von der Energie der α -Strahlen sowie von der speziellen Art der Kernumwandlung ab. Außerdem spielt der Winkel, unter dem das Proton relativ zur α -Strahlrichtung emittiert wird, eine erhebliche Rolle. Bothe und Fränz¹⁾ haben gezeigt, daß die Protonen des Bors mit wohldefinierten Geschwindigkeiten emittiert werden. In mehreren Arbeiten anderer Autoren wurde dieses Ergebnis bestätigt. Im einzelnen ist jedoch die Übereinstimmung verschiedener Forscher noch wenig befriedigend, was in Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten auch kaum überraschen kann. Unter gut definierten geometrischen Bedingungen ist nämlich die Ausbeute an Protonen sehr klein, so daß sich alle Messungen über lange Zeiten erstrecken. Auch gelingt es nicht, in der Vorwärtsrichtung die sogenannten „natürlichen Protonen“ auszuschalten, die durch den Stoß der α -Strahlen auf die immer vorhandenen Wasserstoffatome entstehen. Wie schwerwiegend dies ist, wird deutlich aus den Versuchen von Pollard (l. c.), bei dem die beobachtete Protonenzahl aus Bor nur einen kleinen Bruchteil der Gesamtzahl der auftretenden Protonen ausmachte. Zwar lassen sich die natürlichen Protonen ausschalten, wenn man senkrecht zur α -Strahlrichtung beobachtet; man muß aber dann in Kauf nehmen,

¹⁾ W. Bothe u. H. Fränz, ZS. f. Phys. **43**, 456, 1927; **49**, 1, 1928; H. Fränz, ebenda **63**, 370, 1930; W. Bothe, ZS. f. Phys. **63**, 381, 1930; J. C. Chadwick, J. E. R. Constable u. E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1930; F. Heidenreich, ZS. f. Phys. **86**, 675, 1933; E. C. Pollard, Phys. Rev. **45**, 555, 1934.

daß die Energie der auszuzählenden Protonen wesentlich kleiner ist als in der Vorwärtsrichtung.

Die Resultate, welche Haxel¹⁾ bei Aluminium mit einem Proportionalitätszähler von Geiger und Zahn²⁾ und mit den energiereichen α -Strahlen des Thor C' erhalten hat, ließen erwarten, daß in dieser Weise auch die Protonenemission des Bors geklärt werden könnte. Vor allem mußten bei der hohen α -Energie auch die unter 90° emittierten kurzreichweitigen Protonen immer noch genügend Geschwindigkeit besitzen, um einer exakten Messung zugänglich zu sein. Jedenfalls konnte die Energie der schon bekannten Gruppen auf diese Weise mit größerer Genauigkeit ausgemessen werden; außerdem bestand die Möglichkeit, weitere Gruppen, die der Beobachtung bisher entgangen waren, aufzufinden.

§ 2. *Beschreibung der Apparatur.* Die hier benutzte Apparatur entsprach im wesentlichen der Versuchsanordnung, die Haxel (l. c.) bei seinen kürzlich veröffentlichten Messungen benutzt hatte. Die wichtigen Teile der Apparatur sind aus Fig. 1 ersichtlich. Die mit Thor B+C aktivierte Strahlenquelle befand sich an der Stelle *P* unter einer evakuierten Glasglocke *G*. Ein kleiner Bleikonus *Pb* war zwischen dem Präparat *P* und dem Fenster eingeschaltet, um die β -Strahlen nach Möglichkeit von dem Zähler *Z* abzuhalten. Nach Durchtritt durch das Fenster *F* durchsetzten die Protonen den Luftspalt *A*, in den die Absorptionsfolien gelegt wurden, und gelangten dann durch Fenster *F'* in den mit Argon gefüllten Zähler *Z*. Die Fenster *F* und *F'* bestanden aus Glimmer und waren dick genug, um alle α -Strahlen abzubremesen. Das gesamte Luftäquivalent der Fenster *F* und *F'* und des Luftspaltes *A* betrug $19,5 \pm 0,5$ cm; dabei ist auch eingerechnet, daß der Zähler erst dann ansprach, wenn die Protonen 2 cm in ihm durchlaufen hatten.

Zur Herstellung des Borpräparats wurde amorphes Bor in Alkohol aufgeschwemmt und mit dieser Paste die Innenseite eines dünnen Papierkegels bestrichen. Das Luftäquivalent des Papiers betrug 1 cm und stieg nach Auftragen der Borschicht auf nahezu 2 cm an. Der trockene Kegel *B* wurde in der aus Fig. 1 ersichtlichen Weise derartig montiert, daß seine Fläche so nahe als möglich mit einer durch *P* und *F'* gehenden Kugelfläche zusammenfiel. Die von dem Bor emittierten Protonen konnten dann den Zähler nur erreichen, wenn ihre Bahn rechtwinklig zur α -Strahlrichtung verlief.

1) O. Haxel, ZS. f. Phys. **83**, 323, 1933; **88**, 346, 1934. — 2) H. Geiger u. H. Zahn, Handb. d. Physik XXII/2, S. 163, 2. Aufl.

Die Geometrie der ganzen Anordnung wurde so weit verfeinert, als es mit der zur Verfügung stehenden Präparatstärke (mittlere Anfangsaktivität 2,3 mg Ra Äquivalent) verträglich war. Es ließ sich erreichen, daß die in den Zähler gelangenden Protonen maximal um nur $\pm 10^\circ$ von dem Mittelwert 90° abweichen. Der Winkel, unter dem die schnellsten Protonen einer jeden Gruppe in den Zähler eintraten, betrug somit keinesfalls weniger als 80° . Eine einfache Rechnung auf Grund der Erhaltungssätze von Energie und Impuls und unter Berücksichtigung des Geschwindigkeitsverlustes der α -Strahlen in der Borschicht ergibt, daß eine Protonengruppe mit einer

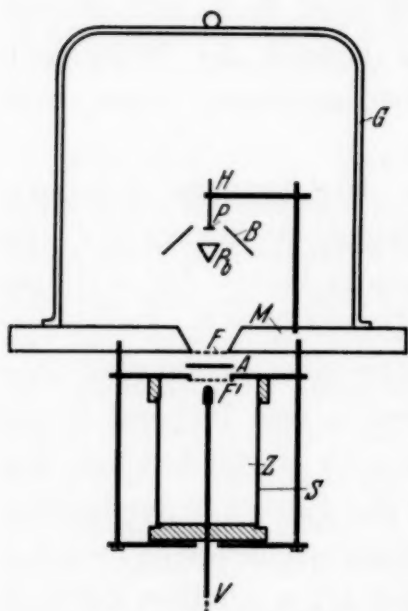


Fig. 1. Versuchsanordnung.

gemessenen maximalen Reichweite von 40 cm auch noch Protonen mit Reichweiten bis herab zu 25 cm enthält, so daß also die Reichweitenstreuung in diesem Falle 15 cm beträgt. Für Protonen mit maximaler Reichweite von 80 cm beläuft sich die Streuung auf 20 cm, während für maximale Reichweiten kleiner als 40 cm die Streuung unter 15 cm liegt. Weiter zeigt eine einfache Überlegung, daß innerhalb derselben Gruppe sich die verschiedenen Reichweiten einigermaßen gleichmäßig auf die zugehörigen Protonen verteilen. Es ist somit klar, daß zwei gleich intensive Protonengruppen, deren maximale Reichweiten sich um weniger als 15 cm unterscheiden, nicht

mehr getrennt werden können. Dieser Mangel hätte nur durch Verbesserung der Strahlengeometrie sich beheben lassen; alle Versuche in dieser Richtung scheiterten jedoch an der unzureichenden Intensität der Strahlenquelle. Bei fast allen Messungen mußte es daher bei der aus Fig. 1 zu entnehmenden Geometrie verbleiben.

§ 3. *Durchführung der Versuche.* Es wurde zunächst die Strahlenquelle in die Apparatur derartig eingesetzt, daß die aktivierte Fläche in die Ebene des oberen Kegelrandes B zu liegen kam. Dann wurde die Glocke ausgepumpt und die Zählspannung von etwa 4000 Volt so einreguliert, daß nur Protonen, aber keine β -Strahlen registriert wurden. Zur Aufnahme einer Kurve wurden dann genau ausgemessene Glimmer- oder Aluminiumfolien bei A in wachsender Zahl in den Strahlengang eingeschaltet und jeweils die noch durchtretende Protonenzahl mit dem Zähler bestimmt. Im allgemeinen wurde für jeden Zentimeter der Reichweite eine Zählung

vorgenommen und, soweit die Intensität nicht allzu schwach war, mehrfach wiederholt. Jeder Kurvenpunkt wurde so je nach Wichtigkeit mit 100 bis 2000 gezählten Teilchen belegt. Mußte das Präparat gewechselt werden, so wurde durch wiederholte Messung ein und desselben Punktes der Anschluß hergestellt.

Die Apparatur arbeitete während der ganzen Dauer der Versuche überraschend gleichmäßig; dies mag vor allem davon herrühren, daß die Temperatur des Meßraumes sich während eines Tages nur selten um mehr als 1°C änderte. Der Nulleffekt des Zählers wurde bei Anwesenheit des Präparats unter Einschaltung eines 1 mm starken Bleistreifens bei *A* wiederholt über zehn bis zwölf Stunden gemessen und kleiner als 0,1 Teilchen pro Minute befunden. War auch das Präparat entfernt, so sank der Nulleffekt in der Regel noch um weitere 10% ab. Dies ist wahrscheinlich dadurch zu erklären, daß bei Anwesenheit des Präparats vereinzelt auch Neutronen im Zähler Ausschläge hervorriefen.

§ 4. Meßergebnisse mit Bor. Es wurden Reichweitekuren der Protonen aus Bor aufgenommen für Thor C'- α -Strahlen mit der vollen Reichweite von 8,6 cm, ferner solche für α -Strahlen von 7,6, 6,1 und 5,2 cm Reichweite. Die verkürzten Reichweiten wurden in der Weise hergestellt, daß zwischen *B* und *P* geeignete Absorptionsfolien eingeschaltet wurden.

Am aussichtsreichsten waren selbstverständlich die Messungen mit voller α -Strahlreichweite, auf die darum auch die meiste Zeit verwandt wurde. Aus allen Zählungen wurden Mittelwerte gebildet und in das Diagramm, Fig. 2, eingetragen. Kurve *A* entspricht α -Strahlen von 8,6 cm Reichweite und stützt sich auf 50000 gezählte Protonen. Die Meßpunkte im Gebiet von 20 bis 54 cm Reichweite zeigen eine geringere Streuung als die anschließenden Teile der Kurve. Dies hat seinen Grund darin, daß dort, wo die Kurve eine Auflösung in verschiedene Gruppen zuließ, auch mehr Zählungen vorgenommen wurden¹⁾. Wegen der sehr geringen Intensität konnten für Reichweiten von 54 bis 100 cm die Punkte teilweise nur mit 50 Protonen belegt werden, was ihre große Streuung verständlich macht. Trotzdem kann kein Zweifel herrschen, daß in diesem Gebiet nur eine einzige Protonengruppe vorhanden ist.

¹⁾ Dr. Haxel hat mir freundlicherweise gestattet, die Messungen für den Bereich von 11 bis 20 cm an seiner Apparatur durchzuführen. Die somit unter ganz anderen Verhältnissen gemessenen Punkte schließen sich aufs beste an die übrigen Punkte der Kurve *A* an. Dies zeigt erneut, wie zuverlässig die Apparaturen arbeiteten.

Kurve *B* der Fig. 2 zeigt die Ergebnisse mit α -Strahlen von 7,6 cm Reichweite. Es sind hier vier Kurven zusammengefaßt, die an vier aufeinanderfolgenden Tagen aufgenommen worden sind. Die Meßpunkte liegen zwar weiter auseinander als in Kurve *A*, zeigen aber nur geringe Schwankungen. Es rührt dies wesentlich daher, daß bei dieser Meßreihe die Versuchsbedingungen in besonderem Maße konstant gehalten werden konnten. Insbesondere konnten die Kurven mit einem einzigen Borkegel

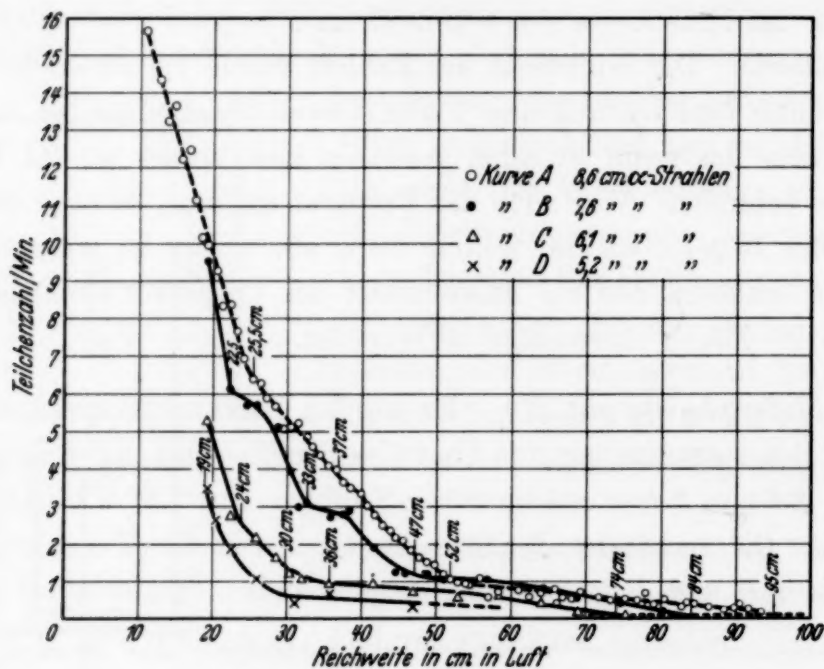


Fig. 2. Absorption der aus Bor emittierten Protonen;
Auslösung durch α -Strahlen von Thor C.

durchgemessen werden, während es sonst öfters vorkam, daß der recht zerbrechliche Kegel in sich zusammensank und erneuert werden mußte. Aus diesen Gründen erscheint Kurve *B* besonders gut gesichert.

Bei Kurve *C* waren zwischen Präparat und Borschicht 2,5 cm Aluminium eingeschaltet, so daß die auf das Bor auftreffenden α -Strahlen nur mehr eine Reichweite von 6,1 cm besaßen. Auch diese Kurve ist das Mittel aus vier Kurven, die an vier aufeinanderfolgenden Tagen mit demselben Borpräparat aufgenommen wurden. Infolge der viel geringeren Teilchenzahl war eine Beschränkung in der Zahl der Meßpunkte erforderlich.

Zur Sicherung der Kurve *C* wurde auch eine Messung mit einem mit Radon gefüllten Glaskügelchen von 1 cm Luftäquivalent ausgeführt (Fig. 3). Die aus diesem Präparat austretenden Ra C- α -Strahlen hatten praktisch dieselbe Reichweite wie die Thor C'- α -Strahlen bei Kurve *C* der Fig. 2, so daß ein unmittelbarer Vergleich zulässig ist. Die Übereinstimmung

zwischen der Kurve *C* in Fig. 2 mit der in Fig. 3 gegebenen Kurve ist recht befriedigend, wenn man berücksichtigt, daß die bei 53 cm endende Protonengruppe von den α -Strahlen des Ra A und des Radons herrühren muß.

Kurve *D* in Fig. 2 wurde mit α -Strahlen aufgenommen, deren Reichweite auf 5,2 cm reduziert war. Diese Reichweite entspricht nahezu der Reichweite der Thor C-Strahlen aus dem unbedeckten Präparat. Es war somit die Möglichkeit gegeben, die Kurve *A* für den von den Thor C-Strahlen herrührenden Effekt zu korrigieren. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Zahl der Thor C-Strahlen nur halb so groß ist als die Zahl der Thor C'-Strahlen, so daß also Kurve *D* nur in ihrer halben Höhe von Kurve *A* abzuziehen ist. Die Korrektur ist also belanglos und ohne Einfluß auf die

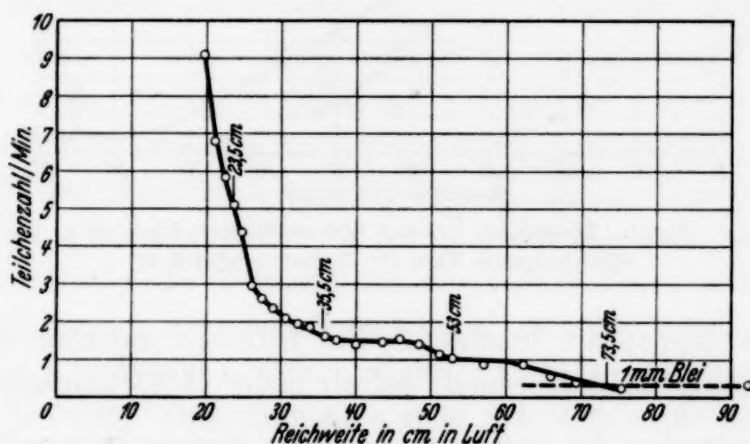


Fig. 3. Absorption der aus Bor emittierten Protonen; Auslösung durch eine Radon-Strahlenquelle.

aus Kurve *A* zu ziehenden Folgerungen. Darum wurde auch darauf verzichtet, Kurve *D* eingehend durchzumessen; doch sind die ersten vier Punkte jeweils mit über 1000 Teilchen belegt.

Außer den beschriebenen Messungen für Winkel von 90° wurde auch ein Versuch an den in Richtung der α -Strahlen emittierten Protonen ausgeführt. Leider war bei befriedigender Versuchsgeometrie die Ausbeute an Protonen aus Bor verglichen mit den sogenannten „natürlichen Protonen“ so gering, daß nur Messungen für Reichweiten über 40 cm zu brauchbaren Resultaten führten. Die Gruppe von 52 cm Reichweite (Kurve *A*, Fig. 2) kam auch jetzt deutlich heraus; sie ist an dem Knick der Kurve *A* in Fig. 4 bei etwa 80 cm deutlich zu erkennen. Der Knick bei 40 cm ist dem Reichweitenende der natürlichen Protonen zuzuschreiben. Zu Vergleichszwecken ist aus Fig. 2 ein Teil der unter 90° aufgenommenen Kurve *A* hier als Kurve *B* wiederholt. Nun ergibt die Rechnung, daß das Ende der Protonengruppe, welches für 90° (Kurve *B*) bei 52 cm gefunden wurde, sich für 0°

(Kurve A) zu 85 cm verschoben haben sollte. Dies stimmt schlecht zu dem experimentellen Befund. Es mag sein, daß die große Zahl der β -Strahlen, welche bei Abwesenheit des Bleikonus *Pb* in den Zähler fiel, für die Differenz verantwortlich ist. Wegen dieser intensiven β -Strahlen mußte der Zähler bei geringerer Spannung als sonst betrieben werden; dies hatte wieder zur Folge, daß die Protonen etwa 2 cm tiefer in ihn eindringen mußten, bevor

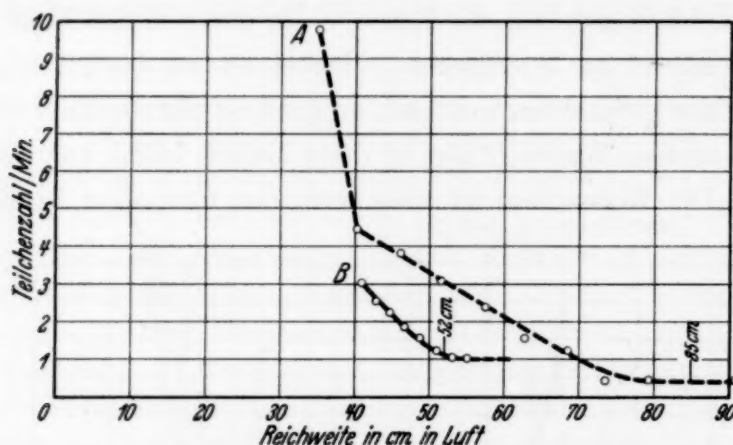


Fig. 4. Absorption der aus Bor emittierten Protonen:
Strahlenquelle Thor C; Emissionswinkel 0° .

sie ihn zum Ansprechen brachten. Die Differenz zwischen Experiment und Berechnung kann hierdurch jedoch nicht völlig aufgeklärt werden.

§ 5. *Diskussion der Borkurven.* Aus den Kurven kann mit Sicherheit entnommen werden, daß die von Bor emittierten Protonen scharf definierten Gruppen angehören. Aus Kurve A, Fig. 2, lassen sich sofort die Reichweitenenden dreier solcher Gruppen entnehmen, die durch Pfeile bei 95, 52,0 und 25,5 cm hervorgehoben sind. Falls unterhalb 25,5 cm noch weitere Gruppen vorhanden sein sollten, so besteht wenig Aussicht, sie zu trennen, es sei denn, daß mit stärkeren Präparaten die geometrischen Bedingungen des Versuches noch wesentlich verbessert werden können. Auch für die bei 95 cm endende Gruppe ist anzunehmen, daß sie einfach ist; jedenfalls kann der relativ breite Abfall zwischen 70 und 95 cm ungezwungen aus der Versuchsgeometrie und aus dem Hinzutreten der von Thor C herrührenden Protonengruppe erklärt werden.

Was den breiten und gleichmäßigen Abfall der Kurve A (Fig. 2) zwischen 25,5 und 52,0 cm anlangt, so ist festzustellen, daß er jedenfalls durch die 52,0 cm-Gruppe allein nicht zu erklären ist, es müssen vielmehr in dem angegebenen Bereich mindestens zwei Gruppen endigen. Schon die Annahme, daß nur *eine* weitere Gruppe vorhanden ist, die an der bei 37 cm vorhandenen leichten Knickstelle endigt, ist ausreichend, um den

experimentellen Befund vollständig zu erklären. Für die Existenz dieser Gruppe sind aber auch in den übrigen Kurven der Fig. 2 (bei 33 bzw. bei 24 cm) sowie in der mit Ra C aufgenommenen Kurve (Fig. 3, bei 23,5 cm) deutliche Anzeichen vorhanden.

Tabelle 1 ist unter der Voraussetzung errechnet, daß bei der Einfangung des α -Teilchens und der damit verbundenen Ausstoßung eines Protons Energie und Impuls erhalten bleiben. Es gilt dann die Beziehung:

$$v_P^2 - \frac{2 m_\alpha m_P}{m_P m_K + m_P^2} v_\alpha v_P \cos \Theta - \frac{2 m_K}{m_P m_K + m_P^2} Q - \frac{m_\alpha m_K - m_\alpha^2}{m_P m_K + m_P^2} v_\alpha^2 = 0,$$

wobei v_P und v_α die Geschwindigkeiten von Proton und α -Teilchen, m_α , m_P , m_K die Massen des α -Teilchens, des Protons und des neugebildeten Kernes bedeuten. Ferner seien unter Q die Energietönung des Prozesses und unter Θ der Winkel zwischen den Bahnen von α -Teilchen und Proton verstanden. Man kann also die Energietönung Q , welche je nach der Energie der emittierten Protonen verschieden ist, aus obiger Gleichung berechnen, falls v_P und v_α bekannt sind. Da Kurve A von Fig. 2 am besten gesichert erscheint, wurden die Q -Werte für die verschiedenen Protonengruppen aus ihr errechnet. Angenommen ist dabei, daß die Protonen immer von dem leichten Borisotop emittiert werden, wobei ein Kohlenstoffisotop der Masse 13 entsteht. Diese Annahme steht jedenfalls nicht im Widerspruch zu irgendeinem experimentellen Befund. Als Streuwinkel wurde der kleinste mögliche Winkel, nämlich 80° , zugrunde gelegt. Die v_P -Werte wurden aus den beobachteten Werten R_P auf Grund neuerer Daten von Duncanson¹⁾ berechnet.

Tabelle 1.

Energietönung der verschiedenen Protonengruppen von Bor.

1	2	3	4	5	6	7
	$R_\alpha = 8,6$ cm	$R_\alpha = 7,6$ cm	$R_\alpha = 6,1$ cm	$R_\alpha = 6,0$ cm	$R_\alpha = 5,2$ cm	$R_\alpha = 3,7$ cm
Q	R_P	R_P	R_P	R_P	R_P	R_P
e-Volt $\cdot 10^{-6}$	beobachtet	berechnet	berechnet	berechnet	berechnet	berechnet
	cm	cm	cm	cm	cm	cm
3,10	95,0	84,0	74,0	73,5	—	53,0
0,35	52,0	47,0	36,0	35,5	30,0	[12,5]
— 0,78 ?	37,0	33,0	24,0	23,5	[19,0]	—
— 1,86	25,5	22,5	—	—	—	—

R_α = Reichweite des α -Teilchens.

Q = Energietönung des Umwandlungsprozesses.

R_P = Reichweite des Protons.

¹⁾ W. E. Duncanson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **30**, 102, 1934.

Die beiden ersten in Tabelle 1 eingetragenen Werte für die Energietönung Q stimmen mit den neuesten von Chadwick gemessenen Werten völlig überein. Die vierte Gruppe ist in Übereinstimmung mit einer von Bothe gefundenen Gruppe, die auch von Heidenreich bestätigt wird. Allerdings findet Bothe diese Gruppe bei α -Strahlreichweiten von 3,8 cm nur in der Vorwärtsrichtung.

Nachdem in der angegebenen Weise die Werte der Energietönung festgelegt worden waren, wurden nunmehr umgekehrt aus der Gleichung die Reichweiten der vier Protonengruppen bei Anregung durch α -Strahlen kürzerer Reichweite berechnet. Die gefundenen Werte sind in den Spalten 3 bis 7 eingetragen und in den Kurven durch vertikale Pfeile vermerkt. Man sieht, daß in der Tat die auf Grund der Kurve *A* errechneten Reichweitenenden in den Kurven *B*, *C* und *D* der Fig. 2 heraustreten; dies ist auch bei der mit der Radonquelle aufgenommenen Kurve von Fig. 3 der Fall. Selbst die dritte, noch nicht völlig gesicherte Gruppe ist in allen Kurven, wenn auch nur schwach, angedeutet.

Die Ausbeute wurde für den höchsten Punkt der Kurve *A* von Fig. 2 zu $3 \cdot 10^{-6}$ Protonen pro α -Teilchen berechnet, eine Zahl, die sich mit Angaben anderer Forscher einigermaßen deckt. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß für dieselbe Gruppe die Ausbeute von der α -Strahlenenergie praktisch unabhängig ist. So gab die Gruppe mit $Q = 3,1 \cdot 10^6$ e-Volt eine Ausbeute von nahezu ein Proton pro Minute für α -Strahlen mit Reichweite 6,1, 7,6 und 8,6 cm. Die Ausbeute für die zweite Gruppe mit $Q = 0,35 \cdot 10^6$ e-Volt betrug fast genau 3 Protonen pro Minute für jede α -Strahlreichweite. Schließlich zeigen Kurve *A* und *B* ebenfalls eine gleich große Ausbeute für die neue Gruppe 3, deren Existenz dadurch eine weitere Stütze erfährt.

§ 6. Ergebnisse bei Phosphor. In der Arbeit von Chadwick, Constable und Pollard (l. c.) wird festgestellt, daß bei Beschießung von Phosphor mit α -Strahlen von 3,8 cm Reichweite eine Protonengruppe auftritt. Es war daher von Interesse, auch den Phosphor einmal in derselben Weise wie Bor zu untersuchen. Zu dem Zweck wurde roter Phosphor mit Alkohol aufgeschwemmt und ebenso wie bei Bor die Paste auf die Innenseite eines dünnen Papierkegels aufgetragen. Wieder wurde die Protonenemission unter 90° gemessen, wobei sich überraschenderweise eine ebenso große Ausbeute wie bei Bor ergab.

Die für α -Strahlen von 8,6, 7,6 und 5,2 cm Reichweite gemessenen Kurven sind in Fig. 5 wiedergegeben. Sowohl Kurve *A* (α -Reichweite 8,6 cm) als auch Kurve *B* (α -Reichweite 7,6 cm) zeigen deutlich drei

Protonengruppen. Kurve *C* dagegen, welche mit α -Strahlen von 5,2 cm Reichweite aufgenommen ist, läßt nur eine Gruppe erkennen; die zweite Gruppe, welche sich hätte bemerkbar machen sollen, fehlt in der Kurve. In derselben Weise wie für Bor wurde dann auch für Phosphor mit Hilfe der in § 5 angegebenen Gleichung die Energietönung der verschiedenen Prozesse berechnet, wobei die Protonenreichweiten wieder aus Kurve *A* (Fig. 5) entnommen wurden. Unter Zugrundelegung der so gefundenen *Q*-Werte wurden dann ebenfalls die Protonenreichweiten für den Fall der

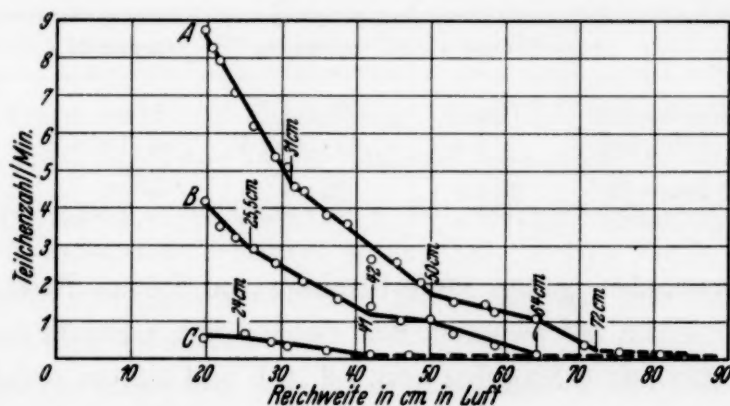


Fig. 5. Absorption der aus Phosphor emittierten Protonen; Auslösung durch α -Strahlen von Thor C.

Beschießung mit α -Strahlen von 7,6 und 5,2 cm Reichweite berechnet. Die gefundenen Werte sind in den Kurven wieder durch vertikale Pfeile verzeichnet.

Die Übereinstimmung der Kurven *A* und *B* ist recht befriedigend, aber auch in Kurve *C* tritt die längste Gruppe noch deutlich heraus. Die Werte für die Energietönungen der drei Prozesse (lange, mittlere und kurze Reichweite) sind 0 e-Volt bzw. $-1,47 \cdot 10^6$ bzw. $-2,96 \cdot 10^6$ e-Volt.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Bor scheint bei Phosphor die Ausbeute für jede Protonengruppe mit wachsender Energie der α -Strahlen zuzunehmen. Vielleicht hängt damit auch zusammen, daß in Kurve *C* die zu der Energietönung $-1,47 \cdot 10^6$ e-Volt gehörende Gruppe mit 24 cm Reichweite überhaupt nicht in Erscheinung trat.

Es sei ferner bemerkt, daß Kurve *A* bei 72 cm noch nicht vollständig auf 0 abgesunken ist. Sowohl bei 75 cm wie bei 81 cm wurden Protonenzahlen gefunden, die um den Faktor 2 über dem Nulleffekt lagen; diesem Befund ist durch eine gestrichelte Linie Ausdruck gegeben. Ob wirklich eine weitere Protonengruppe vorliegt, konnte mit dem zur Verfügung stehenden Präparat nicht erwiesen werden, zumal bei Phosphor einzelne Ausschläge möglicherweise auch von Neutronen herrühren können.

Chadwick, Constable und Pollard geben an, daß die von ihnen gefundene Gruppe eine kleine positive Energietönung habe. Wahrscheinlich ist ihre Gruppe mit der hier gefundenen Gruppe der Energietönung 0 identisch.

§ 7. Zusammenfassung. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind:

1. Bor und Phosphor emittieren, wenn sie mit α -Strahlen von Thor C' beschossen werden, die folgenden Protonengruppen:

		Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3	Gruppe 4
Phosphor	Reichweite 80°	72 cm	50 cm	31 cm	—
	Energietönung	0 e-V	$-1,47 \cdot 10^6$ e-V	$-2,96 \cdot 10^6$ e-V	—
Bor	Reichweite 80°	95 cm	52 cm	37 cm	25,5 cm
	Energietönung	$3,1 \cdot 10^6$ e-V	$0,35 \cdot 10^6$ e-V	$-0,78 \cdot 10^6$ e-V	$-1,86 \cdot 10^6$ e-V

Die Reichweiteangaben gelten für α -Strahlen von 8,6 cm Reichweite und für einen Winkel von 80° zwischen den Bahnen von α -Strahl und Proton.

2. Messungen mit α -Strahlen von 7,6, 6,1 und 5,2 cm ergaben innerhalb der Meßfehlergrenzen Reichweiten, die auf Grund obenstehender Tabelle zu erwarten waren (vgl. Gleichung in § 5). Auch eine Messung, bei der statt Thor C ein mit Radon gefülltes Glaskügelchen als Strahlenquelle diente, gab übereinstimmende Resultate.

3. Die Ausbeute an Protonen erwies sich bei Bor als praktisch unabhängig von der Energie der α -Strahlen. Bei Phosphor war die Ausbeute bei maximaler Energie der α -Strahlen mindestens ebenso groß wie bei Bor, nahm aber mit abnehmender Energie der α -Strahlen merklich ab.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Geiger bestens für die Freundlichkeit, in seinem Institut arbeiten zu dürfen. Ebenso danke ich ihm für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein dauerndes Interesse an ihrem Fortgang. Auch Herrn Dr. Haxel bin ich sehr verpflichtet für Ratschläge und tätige Mithilfe.

Tübingen, im Juni 1934.

Messungen an Geiger-Müllerschen Zählrohren mit blanken Elektroden.

Von E. Henning und R. Schade in Berlin-Charlottenburg.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1934.)

Es wird gezeigt, daß es möglich ist, brauchbare Zählrohre mit blanken Elektroden herzustellen. Die Rohre besitzen Zählbereiche annähernd konstanter Empfindlichkeit von einer Breite bis zu 700 Volt. Die Abhängigkeit der Zählbereichsbreite von Vorwiderstand, Druck und Drahtdurchmesser wird untersucht.

Die Frage, ob zur Herstellung eines brauchbaren Zählrohres ein irgendwie vorbehandelter Draht nötig ist oder nicht, ist noch immer sehr umstritten. Eine Reihe von Autoren¹⁾ hält die Oberflächenschicht des Drahtes für wesentlich, während andere²⁾ ihr keinen Einfluß auf die Zähleigenschaften zuschreiben und mit unbehandelten bzw. im Vakuum ge-
glühten Drähten arbeiten.

Es soll im folgenden gezeigt werden, daß es möglich ist, Zählrohre mit blanken Elektroden herzustellen, die zu praktischen Messungen verwendbar sind und in einem weiten Spannungsbereich annähernd konstante Zählung aufweisen.

Aufbau.

1. Zählrohre. Die benutzten Zählrohre waren so gebaut, daß stets die Sauberkeit der Elektroden gewährleistet war. Fig. 1 zeigt eine Form, die leichtes Ausglühen und Auswechseln der Elektroden ermöglichte. Als Zylinder diente meistens ein Eisenrohr von 5 cm Länge und 1,3 cm Innendurchmesser, dessen innere Wand soweit wie möglich spiegelnd poliert wurde. Auch der Zähl draht, ein Wolframdraht, wurde blank gemacht.

Ein etwas abgeändertes Rohr, das auch für sichtbares Licht empfindlich war, ist in Fig. 2 dargestellt. Der blanke Eisenzylinder von 5 cm Länge und 1,4 cm Innendurchmesser war an einer Stelle siebartig mit sieben kleinen Bohrungen versehen, um dem Licht Eintritt zu verschaffen, ohne das Feld übermäßig zu verzerren. Der Drahtdurchmesser betrug 0,1 mm. Die Elektroden waren so in ein mit einem Uviolglasfenster ver-

¹⁾ H. Geiger u. W. Müller, Phys. ZS. **29**, 839, 1928; **30**, 489, 1929; A. K. Das u. K. Wölcken, ebenda **31**, 136, 1930; C. Bosch u. H. Klumb, Naturwissensch. **18**, 1098, 1930. — ²⁾ H. Kniepkamp, Phys. ZS. **30**, 237, 1929; L. F. Curtiss, Bur. of Stand. Journ. of Res. **4**, 601, 1930; **5**, 115, 1930; G. Medicus, ZS. f. Phys. **74**, 350, 1932; W. Schulze, ebenda **78**, 92, 1932.

sehenes Glasrohr eingeschmolzen, daß auch dieses Rohr gut ausgeglüht werden konnte.

Das Ausglühen der Zylinder erfolgte im Vakuum mittels Hochfrequenzheizung; der Draht wurde gleichzeitig mit einer Batterie ausgeheizt. Nachdem ein gutes Hochvakuum erreicht war, wurde das Füllgas eingelassen, und zwar wurde ausschließlich Wasserstoff verwandt, da er sich leicht rein darstellen läßt und die Elektroden chemisch nicht verändert.

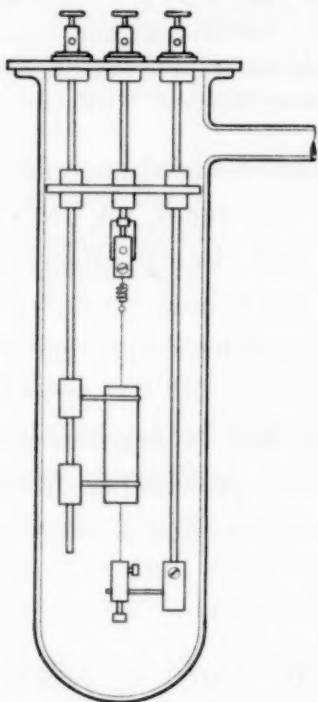


Fig. 1.

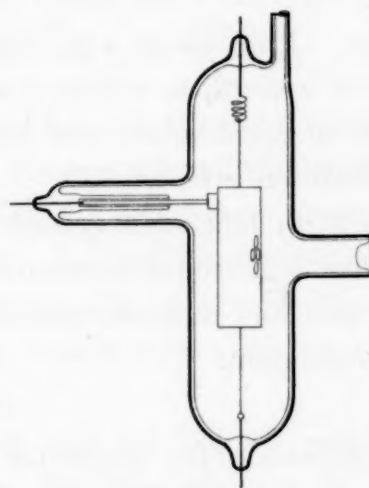


Fig. 2.

Die Reinigung wurde durch ein elektrisch geheiztes Palladiumrohr bewirkt. Sonstige Verunreinigungen der Vakuumapparatur wurden kurz vor dem Zählrohr mit flüssiger Luft ausgefroren. Wie weit alle diese Maßnahmen für das Arbeiten des Zählrohres notwendig waren, wurde nicht untersucht; sie erfolgten nur, um möglichst genau reproduzierbare Versuchsbedingungen zu erhalten.

2. Strombegrenzung. Das Zählrohr wurde zumeist in der üblichen Weise geschaltet (Fig. 3a) und der Strom durch einen Hochohmwiderstand in der Größenordnung von 10^8 bis 10^{10} Ohm begrenzt. Zur genaueren Bestimmung der Stoßzahl in Abhängigkeit von der Strombegrenzung erwies es sich als notwendig, die Stromstärke stetig verändern zu können. Hierzu wurde ein Glühkathodenrohr verwandt. Die Sättigungsstromstärke wurde durch die Aufladezeit eines Kondensators von 2000 bzw. 7000 cm bestimmt. Der Spannungsverlauf am Kondensator konnte mit einem Wulffschen

Hochspannungselektrometer beobachtet werden. Dadurch wurde gleichzeitig festgestellt, ob das Rohr im Sättigungsgebiet arbeitete. Das Schaltbild ist in Fig. 3b dargestellt.

3. Verstärkung und Registrierung. Da Zählrohrenentladungsstöße bis zu sehr niedrigen Stromstärken gemessen werden sollten, mußte der Verstärkungsgrad weitgehend verändert werden können. Als Verstärker

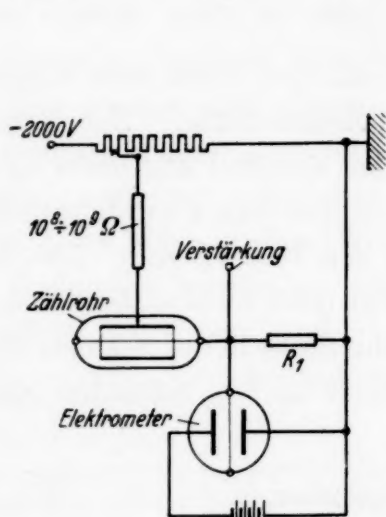


Fig. 3a.

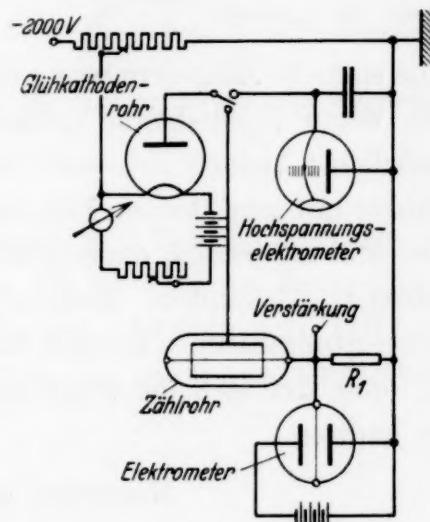


Fig. 3b.

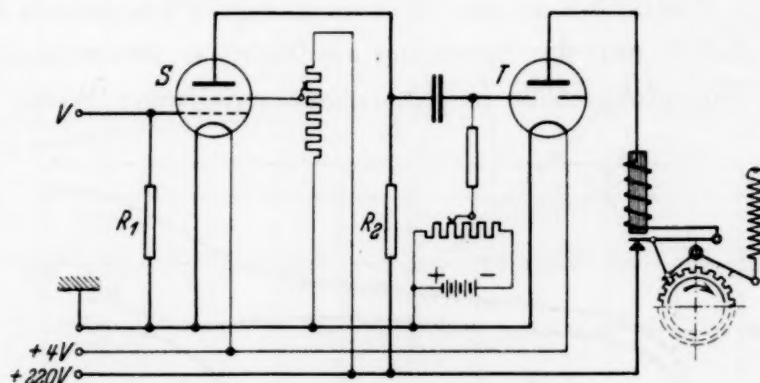


Fig. 3c.

zeigte sich eine Verbindung von einer Schirmgitterröhre mit einem Tyratron als zweckmäßig. Die Empfindlichkeit konnte durch Wahl der Gitterspannungen an beiden Röhren in weiten Grenzen beliebig gewählt werden. Das zuverlässige Arbeiten des Verstärkers wurde dadurch nachgewiesen, daß von einer bestimmten Grenze an die registrierte Stoßzahl bei weiterer starker Steigerung der Verstärkerempfindlichkeit nicht mehr zunahm. Bei kleinen Stoßzahlen bot sich als weitere Kontrolle die direkte Beobachtung der Entladungsstöße mit einem Fadenelektrometer.

Die Schaltung der Verstärkeranlage zeigt Fig. 3c. Der durch den Entladungsstoß an R_1 (0,1 bis 5 Megohm) entstehende Spannungsabfall wird

auf das Gitter der Schirmgitterröhre *S* (RENS 1204) gegeben und dort verstärkt. An dem Anodenarbeitswiderstand R_2 entsteht eine stärkere Spannungsschwankung, die auf das Gitter des Thyratrons übertragen wird und dieses zur Zündung bringt. Der Strom des Thyratrons löst eine mechanische Registrierung aus; der Entladungsstoß wird gezählt und gleichzeitig der Stromkreis momentan unterbrochen, um die Apparatur wieder zählbereit zu machen.

Eine einfache Zählvorrichtung ließ sich aus dem Werk einer Weckeruhr machen, deren Sekundenrad gerade 100 Zähne hatte. Zur Erzielung einer möglichst kleinen Relaiszeit wurde das Steigrad abgedreht und ein neuer Anker mit sehr kleinem Hub eingebaut. Der Anker wurde magnetisch ausgelöst und unterbrach dann gleichzeitig den Magnetstrom. Die Relaiszeit betrug $\frac{1}{35}$ Sekunden. Rechnet man mit einer ideal statistischen Verteilung der Stoßzahlen, so konnten bis zu zehn Stöße in der Sekunde gezählt werden, ohne daß sich die Stöße mit weniger als $\frac{1}{35}$ Sekunden Abstand zu sehr häuften.

Messungen und Ergebnisse.

1. Die Zählkurven. a) Vergleich einer Licht-, Gammastrahl- und Dunkelkurve. Bestrahlt man das Zählrohr mit einer konstanten Strahlungsquelle und ändert nun die Spannung am Rohr, so ändert sich damit die Anzahl der Entladungsstöße in ganz charakteristischer Weise. In Fig. 4

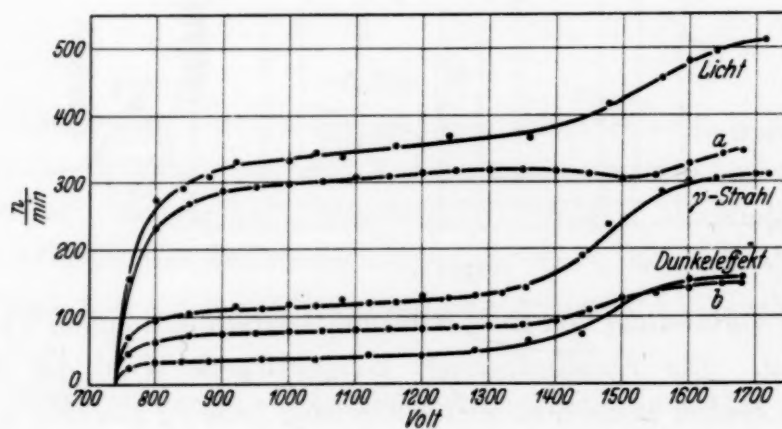


Fig. 4.

sind drei diese Abhängigkeit wiedergebenden Kurven, die sogenannten Zählkurven, gezeichnet. Sie wurden mit dem Licht einer Glühlampe in 2 m Entfernung vom Rohr, einem Gammastrahler in 1 m Entfernung bzw. der natürlichen Strahlung bei einem Druck von 50 mm Hg und einem Vorwiderstand von $5,5 \cdot 10^9$ Ohm aufgenommen.

Die Kurven zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf; die Zählung beginnt in allen Fällen bei einer bestimmten Anfangsspannung, bleibt dann nach einem raschen Anstieg in einem Spannungsintervall von etwa 400 Volt, dem, „konstanten Zählbereich“, annähernd konstant und nimmt dann wieder zu. Diese Zunahme erfolgt auch in allen drei Fällen in ähnlicher Weise; auch hier können noch manchmal mehrere kleine konstante Bereiche auftreten, ehe die Stoßzahl zu sehr großen Werten ansteigt. Der Verlauf der Kurven vom Ende des konstanten Bereiches ab ist aber zeitlich veränderlich, so daß er in dieser und den folgenden Abbildungen nicht wiedergegeben wurde. Von der Anfangsspannung bis zu diesem Punkte herrschen

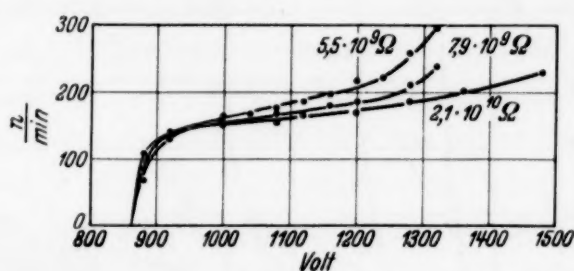


Fig. 5.

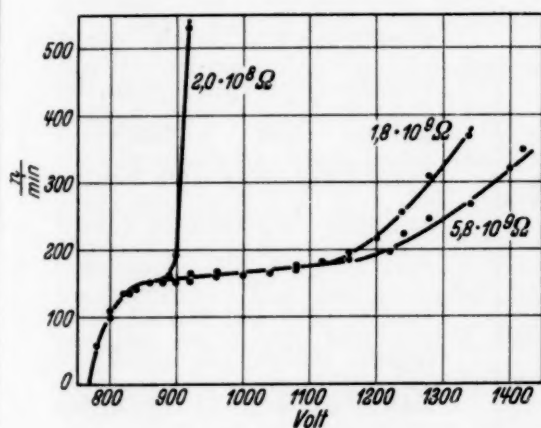


Fig. 6.

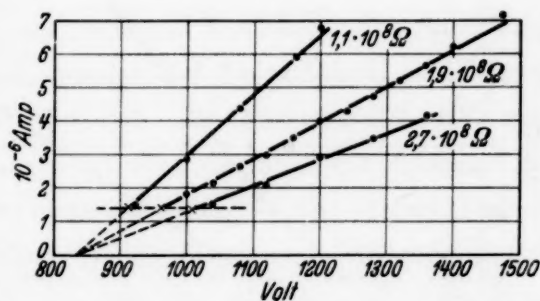


Fig. 7.

dagegen reproduzierbare Verhältnisse, die sich auch durch das Ausglühen des Rohres nicht ändern. Eine Ausnahme bildet allerdings die Empfindlichkeit gegen sichtbares Licht, die sich dabei ändert. Diese Erscheinung wird wahrscheinlich durch eine auf der Veränderung der Oberflächenschicht des Kathodenzyllinders beruhenden Verschiebung der langwelligen Grenze hervorgerufen. Es konnte nämlich beobachtet werden, daß nach dem Ausglühen manchmal eine mattierte Lampe Stromstöße auslöste, manchmal aber nur eine durchsichtige oder gar nur eine Bunsenflamme. In diesen Fällen konnte die Empfindlichkeit für sichtbares Licht durch eine schwache Glimmentladung in Wasserstoff, also durch eine H-Ionenbeschleunigung der Kathode, bedeutend gesteigert werden.

Die Stoßzahl ändert sich auch im „konstanten Bereich“ etwas; sie steigt bei einer Spannungserhöhung von 50 Volt etwa um 2%. In einem

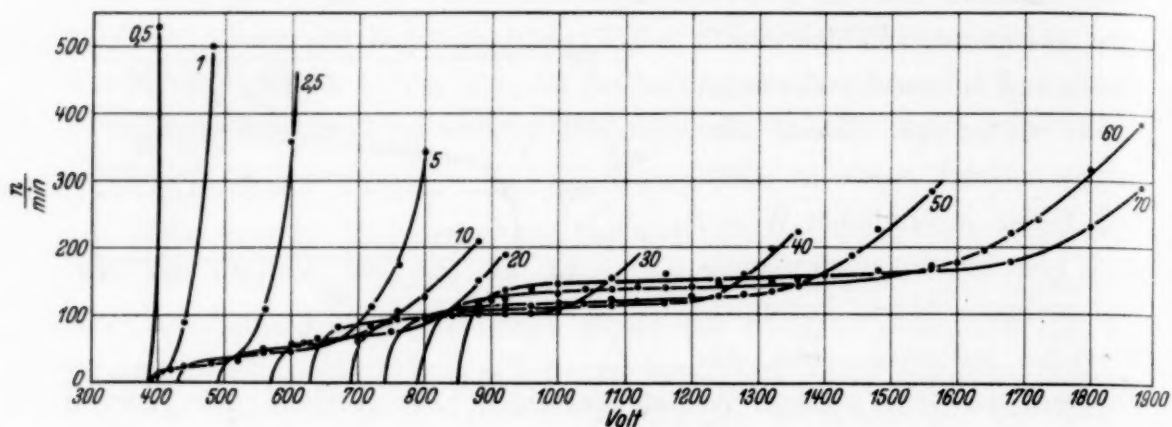


Fig. 8.

solchen Intervall ist die Änderung also kaum feststellbar, sie steht darum auch nicht im Widerspruch zu den Angaben von Geiger und Müller, die einen horizontalen Zählbereich von 50 Volt feststellten. Der Anstieg

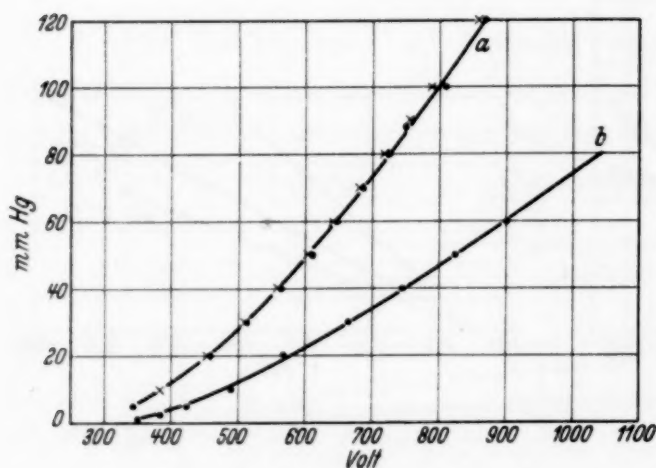


Fig. 9.

verschwindet auch nicht vollständig, wenn man die Kurve der natürlichen Strahlung von den beiden anderen subtrahiert (Kurven *a* und *b*). Loeck¹⁾ zeigte, daß bei einem ähnlichen Rohre die effektive Zählfläche bei geringen Überspannungen wegen der Feldverzerrung am Rande nur $\frac{3}{5}$ der Gesamtoberfläche beträgt. Demnach

wäre es möglich, daß der Anstieg der Kurven von der Verbreiterung der effektiven Zählfläche herrührt. Ein Rohr mit langem, dünnem Zylinder müßte dann Zählkurven mit verhältnismäßig kleinem Anstieg geben. Daß dies nicht der Fall ist, ergab ein Versuch mit einem Kupferzylinder von 10 cm Länge und 6 mm Innendurchmesser und einem Wolframdraht von 0,1 mm Stärke. Wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, bekommt man auch hier einen deutlichen Anstieg; dieser wird jedoch kleiner, wenn man zu höheren Vorwiderständen übergeht.

¹⁾ V. Loeck, Ann. d. Phys. **15**, 527, 1932.

b) *Widerstandsabhängigkeit der Zählkurven.* Mit dem in Fig. 1 dargestellten Zählrohr wurden bei einem Druck von 500 mm Hg und einem Abstand des Gammastrahlpräparates von 75 cm Zählkurven mit verschiedenen Vorwiderständen aufgenommen (Fig. 6). Sie beginnen bei einer gemeinsamen Anfangsspannung, haben aber verschiedene konstante Zählbereiche. Bei einem Vorwiderstand von $1,8 \cdot 10^9$ Ohm ist ein solcher mit einer Länge von etwa 300 Volt vorhanden, bei $2,0 \cdot 10^8$ Ohm ist er fast verschwunden. Dies entspricht auch den Beobachtungen von Geiger und Müller, die feststellen, daß es schwierig ist, einen konstanten Zählbereich mit einem Widerstand unter 10^9 Ohm zu erhalten.

Die Verbreiterung des konstanten Bereiches mit wachsendem Vorwiderstand läßt vermuten, daß der Anstieg der Stoßzahl am Ende desselben von der Entladungsstromstärke abhängt. Dies wird bestätigt, wenn man nach Werner¹⁾ die Zähleigenschaften des Zählrohres mit den Eigenschaften einer im Rohr erzeugten stabilen Entladung (Koronaentladung) in Beziehung bringt.

Zur Untersuchung dieses Zusammenhanges wurden Versuche gemacht, bei denen so hohe Spannungen an das Rohr gelegt wurden, daß sich eine stabile Koronaentladung bildete. Die Stromstärke dieser Entladung wurde als Funktion der zwischen Potentiometerabgriff und Erde liegenden Spannung gemessen (vgl. Fig. 3a). Die Messungen wurden bei einem Druck von 70 mm Hg mit Vorwiderständen von $1,1 \cdot 10^8$ Ohm, $1,9 \cdot 10^8$ Ohm und $2,7 \cdot 10^8$ Ohm ausgeführt. Die Stromstärke wurde durch Bestimmung des Spannungsabfalles an einem bekannten Teil des Vorwiderstandes mit einem Fadenelektrometer ermittelt. Es ergaben sich die in Fig. 7 ausgezogen gezeichneten drei Geraden verschiedener Neigung, die alle bei derselben Stromstärke ($1,4 \cdot 10^{-6}$ Amp.) beginnen. Das besagt, daß die stabile Entladung stets bei einer bestimmten minimalen Stromstärke einsetzt. Unterhalb dieser Stromstärke findet ein Zählen statt, und zwar in den durch die gestrichelt gezeichneten Strecken dargestellten Gebieten von Strom und Spannung. Diese Strecken sind die Verlängerungen der Geraden; sie treffen die Abszisse alle in einem Punkt, der mit der gemessenen Anfangsspannung zusammenfällt. Die Intervalle zwischen Anfangsspannung und der zur minimalen Dauerentladungsstromstärke gehörigen Spannung stellen also jeweils die Zählbereiche dar. Die für die praktische Zählung brauchbaren konstanten Bereiche sind natürlich kürzer, da sich an sie ja nicht gleich die stabile Entladung anschließt. Vermutlich bildet das sich an den konstanten Zähl-

¹⁾ S. Werner, ZS. f. Phys. **90**, 384, 1934.

bereich anschließende Gebiet einen Übergang zur Dauerentladung, insofern als die Stromstärke der durch die Einstrahlung hervorgerufenen Entladungsstöße eine solche Größe besitzt, daß diese ihrerseits sekundäre Entladungen auslösen können¹⁾.

c) *Druckabhängigkeit der Zählkurven.* Die Aufnahme der Zählkurven bei verschiedenem Druck geschah mit dem in Fig. 2 gezeigten Rohr, das aus 1 m Entfernung mit dem Gammastrahlpräparat angestrahlt wurde. Der Vorwiderstand betrug $5,5 \cdot 10^9$ Ohm. Die in Fig. 8 zusammengestellten Kurven zeigen eine Verbreiterung des konstanten Zählbereiches mit wachsendem Druck; bei 70 mm Hg ist seine Länge etwa 700 Volt.

Bei kleiner werdendem Druck streben die Anfangsspannungen einem Grenzwert zu, der etwa bei 380 Volt liegt. Unterhalb dieser Spannung ist auch bei weiterer Druckverminderung kein Zählen mehr möglich, weil wegen der zu groß gewordenen freien Elektronenweglänge keine Ionisierungsmöglichkeit für das Primärelektron mehr vorhanden ist.

Es wurden für zwei verschiedene Zählrohre die Anfangsspannungen bei verschiedenen Drucken gemessen (Fig. 9). Die Kurve *a* wurde mit dem bereits erwähnten Kupferzylinder von 6 mm Innendurchmesser und einem Draht von 0,1 mm Dicke aufgenommen, die Kurve *b* mit einem Eisenzylinder von 13 mm Innendurchmesser und einem Draht von 0,2 mm

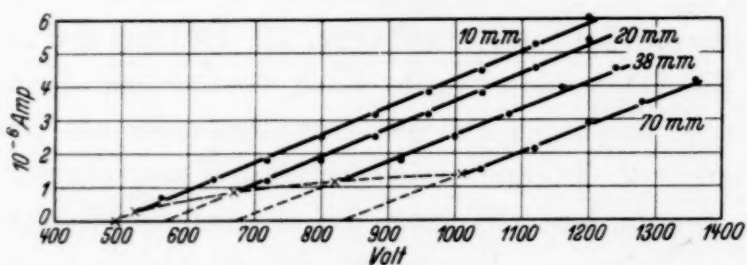


Fig. 10.

Dicke. Es zeigt sich, daß die von Werner (l. c.) vermutete Beziehung zwischen Anfangsspannung und Druck erfüllt wird. Aus der Kurve *b* wurde in der dort angegebenen Weise der Verlauf der Kurve *a* berechnet. Dieser durch Kreuze bezeichnete Verlauf stimmt mit dem gemessenen gut überein.

Zur weiteren Prüfung des Zusammenhanges zwischen der Breite des konstanten Zählbereiches und der minimalen Stromstärke einer stabilen Entladung wurde wieder die Stromstärke dieser Entladung als Funktion der am Potentiometer abgegriffenen Spannung gemessen, diesmal bei konstantem Vorwiderstand ($2,7 \cdot 10^8$ Ohm), aber verschiedenen Drucken

¹⁾ Vgl. W. Christoph u. W. Hanle, Phys. ZS. **34**, 641, 1933.

(Fig. 10). Die für das Bestehen stabiler Entladungen notwendigen Mindeststromstärken werden mit wachsendem Druck größer, wodurch sich nach dem in b) Gesagten die Verbreiterung der konstanten Zählbereiche mit dem Druck erklärt.

d) *Abhängigkeit der Zählkurven vom Drahtdurchmesser.* Um zu untersuchen, wie die Zählbereichsbreite von dem Durchmesser des Zähl drahtes abhängt, wurden bei einem Druck von 60 mm Hg und einem Vorwiderstand von $5,5 \cdot 10^9$ Ohm die Zählkurven des Rohres bei drei verschiedenen Drähten

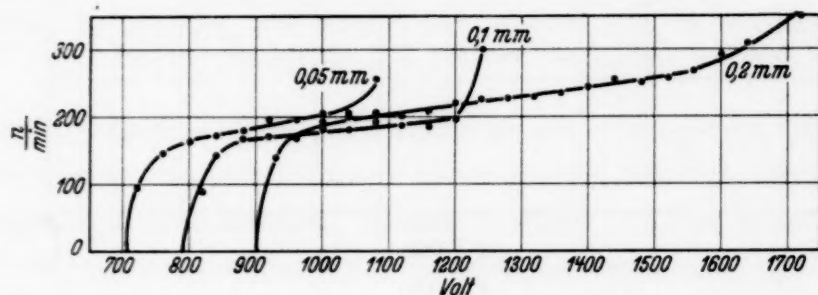


Fig. 11.

aufgenommen. Die Durchmesser betrugen 0,05, 0,1 und 0,2 mm; der Zylinderdurchmesser war stets 13 mm.

Wie aus Fig. 11 zu ersehen ist, wächst die Breite des konstanten Zählbereiches mit dem Drahtdurchmesser.

2. *Die Stoßzahlen.* Ein für meßtechnische Zwecke brauchbares Zählrohr muß außer einem genügend großen konstanten Zählbereich noch die Eigenschaften haben, daß die Stoßzahlen nicht wesentlich von der Strombegrenzung abhängen und daß sie der eingestrahnten Intensität proportional sind.

a) *Abhängigkeit von der Strombegrenzung.* Um den Einfluß der Stromstärke auf die Stoßzahl ermitteln zu können, wurden die bisher benutzten Hochohmwiderstände durch ein Glühkathodenrohr ersetzt, das eine kontinuierliche Änderung des Stromes ermöglichte.

Bei Werten von Druck und Spannung (120 mm Hg bzw. 1300 Volt), bei denen man bei genügend hohem Vorwiderstand im konstanten Zählbereich arbeitet, wurde die Stoßzahl bei konstanter Einstrahlung als Funktion des Sättigungsstromes des Glühkathodenrohres aufgenommen. Wie Fig. 12 zeigt, ist sie von der Stromstärke weitgehend unabhängig. Bei sehr kleinen Stromstärken sinkt die Stoßzahl; die Abnahme beträgt bei Verkleinerung der Stromstärke auf den hundertsten Teil aber nur etwa 10%, wohingegen Christoph und Hanle (l. c.) eine sehr starke Abhängigkeit angeben.

Die durch Kreuze bzw. durch Kreise bezeichneten Punkte in Fig. 12 sind Ergebnisse zweier Meßreihen, die drei Wochen auseinander lagen.

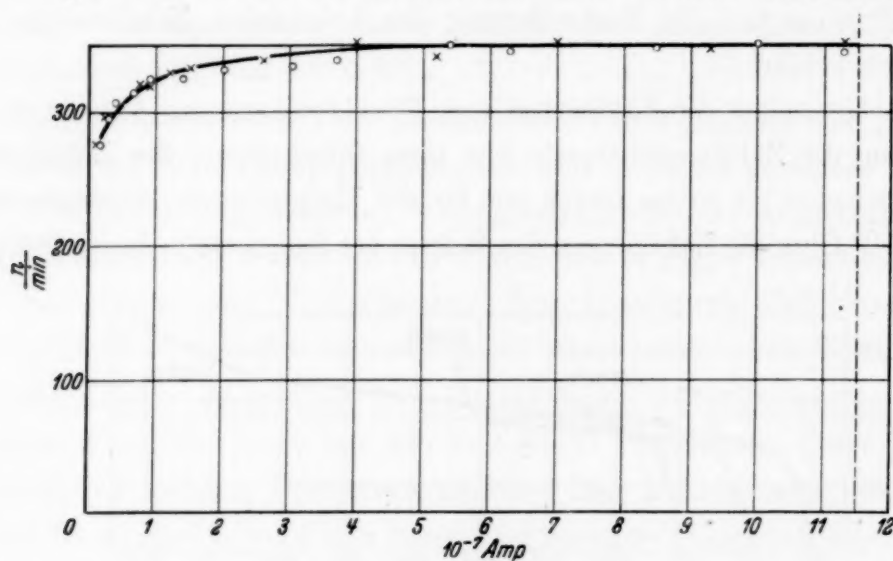


Fig. 12.

Sie bestätigen das reproduzierbare Arbeiten des Zählrohres mit blankem Draht, hier bei einer Überspannung von 200 Volt. Bei Stromstärken über $11,5 \cdot 10^{-7} \text{ Amp.}$ befand man sich schon nicht mehr im konstanten Zähl-

bereich, es traten Entladungen von unkontrollierbarer Häufigkeit bzw. Dauerentladungen auf.

b) *Abhängigkeit von der Strahlungsintensität.* Das lichtempfindliche Zählrohr wurde bei konstanten Betriebsbedingungen aus verschiedenen Entfernungen mit einer Wolfram-Punktlampe angestrahlt. Die dadurch jeweils bewirkte minutliche Stoßzahl wurde durch Messung der für 2000 Stöße

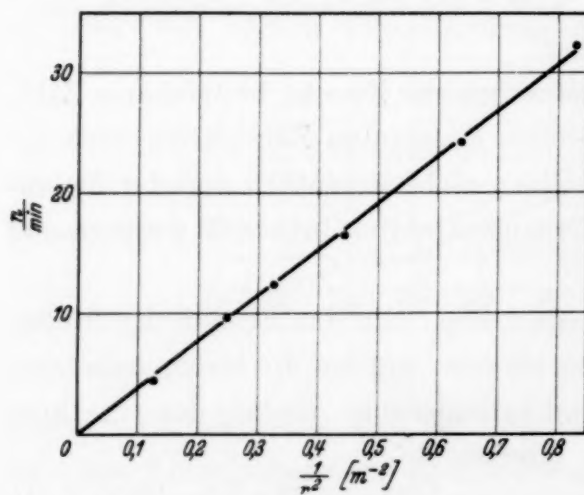


Fig. 13.

benötigten Zeit bestimmt. Die von der natürlichen Strahlung herrührende Ausschlagszahl wurde stets abgezogen. In Fig. 13 sind die Stoßzahlen als Funktion von $1/r^2$, also als Funktion einer der Lichtintensität proportionalen Größe aufgetragen. Es ergibt sich eine Gerade; die Stoßzahl ist also der Intensität der Strahlungsquelle proportional.

Berlin-Charlottenburg, Physikal. Institut der Technischen Hochschule.

Neue Frequenzen im Raman-Spektrum des Äthylalkohols.

Von G. Bolla in Mailand.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1934.)

Es wurden im Raman-Spektrum des durch die 2537 Å-Hg-Linie erregten Äthylalkohols 56 Frequenzen festgestellt, von denen 42 als Kombinationen der übrigen 14 ausgedrückt werden können. Diese letzteren umfassen die intensivsten bisher bekannten Frequenzen, wie auch einige andere, die im Vergleich mit dem Raman-Spektrum des Wassers diskutiert werden.

1. Die experimentelle Anordnung in der vorliegenden Arbeit ist die gleiche, wie sie in einer früheren Untersuchung benutzt wurde¹⁾ und hat die folgenden wesentlichen Charakteristiken: Ultraviolette Erregung (2537 Å-Hg-Linie); vertikales Versuchsrohr und vertikalen Spektrographen. Ich habe den in der angeführten Arbeit benutzten Spektrographen mit starker Dispersion, wie auch einen Hilgerschen Spektrographen E_2 verwendet; der erstere, der geringe Lichtstärke besitzt, wurde vor allem deshalb benutzt, weil wegen der Breite der Raman-Linien des Äthylalkohols auf den von ihm gelieferten Spektrogrammen die Methoden der spektrophotometrischen Analyse mit Sicherheit anzuwenden sind; der Hilger E_2 eignet sich für diesen Zweck nicht, doch hat er dank seiner höheren Lichtstärke wertvolle Dienste geleistet.

Für die Beleuchtung des Versuchsrohrs habe ich an der bereits früher verwendeten Apparatur eine Abänderung vorgenommen, deren Erläuterung ich für angezeigt halte, da sie mit der Frage des Vorhandenseins von kontinuierlichen Raman-Spektren und dem Studium der schwachen Raman-Linien in engem Zusammenhang steht. — Im Spektrum des Primärlichtes ist eine kontinuierliche Bande enthalten, die sich ungefähr von 2700 Å bis 3200 Å erstreckt; es ist dies eine ganz schwache Bande, die jedoch in einem Spektralbereich liegt, in den viele von der 2537 Å-Hg-Linie erregte Raman-Linien des Äthylalkohols fallen. Im Spektrum des mit dem Spektrographen E_2 untersuchten Streulichtes hat diese Bande immer noch eine geringe Intensität, jedenfalls reicht sie hin, um es schwer, in manchen Fällen sogar unmöglich zu machen, die schwachen Linien abzulesen, da sie sich von dem kontinuierlichen Untergrund, den die Bande bildet, nicht abheben. Mit dem Spektrographen von starker Dispersion dagegen ist

¹⁾ G. Bolla, ZS. f. Phys. **89**, 513, 1934.

die Bande fast nicht wahrnehmbar und verursacht keinerlei Störung. — Das verschiedene Verhalten der beiden Spektrographen erscheint erklärlich, wenn vor allem berücksichtigt wird, daß der eine weit geringere Dispersion hat (ungefähr 5mal kleiner) als der andere und daß es sich darum handelt, eine kontinuierliche Bande zu photographieren. Schwer haltbar ist dagegen die Annahme, daß die auf dem Spektrum des Streulichtes angetroffene Bande die gleiche ohne Verschiebung gestreute Bande sei, die im Primärlicht vorhanden ist, da sie eine Intensität hat, die sich mit diesem Ursprung nicht vereinen läßt; es liegt vielmehr die Vermutung nahe, daß es sich um Fluoreszenzphänomene oder eine kontinuierliche Raman-Ausstrahlung handelt.

Diese beiden letzteren Möglichkeiten beiseitelassend, nehme man einfach an, daß vervielfältigte Reflexionen des Primärlichtes im Innern des Versuchsrohrs dem eigentlichen Streulicht auch falsches Licht hinzufügen; die kontinuierliche Bande wird auf diese Weise höhere Intensität haben, als ihr nach der Rayleigh-Streuung zukäme, und wird den erwähnten Übelstand erzeugen; auch die Rayleigh-Linien treten verstärkt auf, doch ergibt sich bei diesen Linien keine Beeinträchtigung beim Ablesen der Spektrogramme. Vielfältige Reflexionen im Innern des Versuchsrohrs kommen zweifellos bei fast allen Raman-Apparaturen, von denen beträchtliche Lichtstärke verlangt wird, vor, eben weil zur Erzielung hoher Lichtstärke, einander eng genäherte Lampen und Versuchsrohre verwendet werden müssen, derart, daß ein wesentlicher Prozentsatz des Primärlichtes mit großem Winkel auf das Rohr einfällt. — Es ist zu bemerken, daß dieser Übelstand, den ich beim ultravioletten Licht feststellte, sich bei gleichem Mechanismus im allgemeinen auch beim sichtbaren Licht zeigen müßte, da die Quecksilberdampflampen gewöhnlich auch in Blau und Blaugrün eine kontinuierliche Bande hervorrufen. — Man halte weiter daran fest, daß, wenn das Primärlicht eine kontinuierliche Bande nicht enthält und wenn eine stark ausgeprägte Intensität der Rayleigh-Linien keinen Schaden verursacht, diese Erscheinung vervielfältigter innerer Reflexionen zu begünstigen ist, da sie sich zu einem Verweilen des Primärlichtes im Versuchsrohr auflöst, wodurch naturgemäß die Erregung des Raman-Lichtes vermehrt wird.

Zum Zwecke der Verhinderung des hier untersuchten Übelstandes ist die Verwendung von vor dem Spalt angebrachten Diaphragmen, da das Streulicht und das reflektierte falsche Licht gemeinsam und eng verbunden aus dem Versuchsrohr herauskommen, nur unter schwerer Beeinträchtigung der Lichtstärke wirksam; auch die Verwendung von Filtern

bringt Übelstände und Komplikationen mit sich. Es empfiehlt sich eher, die Möglichkeit der Ausschaltung oder zumindest der Einschränkung der vervielfältigten inneren Reflexionen zu untersuchen. — Diese Möglichkeit bietet sich eben durch die von mir verwendete Apparatur, bei der, dank dem Umstande, daß Lampe und Versuchsrohr bei 30 cm Länge in 3 cm Entfernung einander gegenüberstehen, die inneren Reflexionen besonders wirksam sind. — Ich habe in dem innen verchromten Messingzylinder (von elliptischem Querschnitt), der als Reflektor und gleichzeitig als Stütze für Lampe und Versuchsrohr dient, vier elliptische Diaphragmen aus geschwärztem Messingblech angebracht, die, mit den Brennpunkten korrespondierend, Löcher aufweisen, die dem Durchmesser der Lampe und des Versuchsrohrs angepaßt sind. Die Diaphragmen sind 5 cm weit voneinander entfernt; sie teilen, gemeinsam mit dem Deckel und dem Boden des Zylinders, die „Beleuchtungskammer“ in fünf Abteilungen, von denen jede ungefähr 6 cm hoch ist (siehe Fig. 1). In jeder dieser Abteilungen sind die Bedingungen für das Einfallen des Primärlichtes auf das Versuchsrohr so gestaltet, daß das Auftreten wirksamer innerer Reflexionen stark vermindert ist. Bei den Spektrogrammen, die mit dieser Vorrichtung ausgearbeitet wurden, tritt der kontinuierliche Untergrund praktisch nicht mehr auf. Um auch die schwächeren Linien zu photographieren, habe ich bis zu 12 Stunden exponiert, ohne daß der Untergrund irgendwelche Störungen verursacht hätte; es ist auch zu bemerken, daß dies außerordentlich verlängerte Exponierungen sind, da 15 Minuten Exponieren genügen würden, um mit guter photographischer Dichte alle schon bekannten Raman-Linien des Äthylalkohols zu ergeben.

Der untersuchte Alkohol ist derselbe, sehr reine, aufs äußerste entwässerte Alkohol, der den Gegenstand der Messungen zu meiner früheren Arbeit bildete. Der Spektrograph Hilger E₂, dessen Prisma auf Minimumstellung um 2650 Å eingestellt wird, wird, wie gesagt, vertikal aufgerichtet; Spaltbreiten 15, 10, 7 μ je nach den festzustellenden spektralen Besonderheiten. „Ultrasensibili“ Cappelli-Platten. Die Bestimmung der Wellenlängen wurde mittels der Methode ausgeführt, die in der mehrfach erwähnten früheren Untersuchung beschrieben wurde; die Mikrophotogramme wurden jedoch durch Vergrößerung 1:30 erzielt. Mikrophotometer Moll Type A; Spaltbreite des Mikrophotometers 10 bis 15 μ .

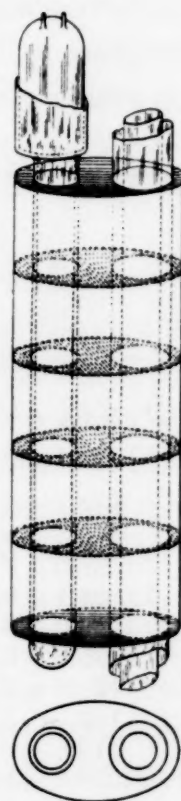


Fig. 1.

2. Die Resultate werden in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt, die die 56 Frequenzen enthält, welche ich mit Sicherheit bestimmen konnte. Der Fehler schwankt je nach Intensität und Breite der Linien. Die Intensitäten (Spalte 3 der Tabelle) sind auf Grund der Ordinaten der mikro-photometrischen Diagramme geschätzt, wobei jedoch die Resultate meiner früheren Messungen herangezogen wurden. In den Spalten 4 und 5 der Tabelle 1 sind die von anderen Forschern gegebenen Frequenzen angeführt: die Abweichungen zwischen den Bestimmungen dieser Autoren und den meinigen, bei den isolierten und intensiven Linien nahezu Null, sind bei den gruppierten Linien größer, wie leicht verständlich ist.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Nr.	ν (cm ⁻¹) Verfasser	Intensität (Scheitel- wert)	ν (cm ⁻¹) Kohl- rausch ³⁾	ν (cm ⁻¹) Wood u. Collins ⁴⁾	Nr.	ν (cm ⁻¹) Verfasser	Intensität (Scheitel- wert)	ν (cm ⁻¹) Kohl- rausch ³⁾	ν (cm ⁻¹) Wood u. Collins ⁴⁾
1	¹⁾ 256,6 ± 2	2	—	—	29	2546,0 ± 1	3	—	—
2	¹⁾ 432,7 ± 0,6	6	426	426	30	2596,7 ± 0,5	2	—	—
3	814,2 ± 2	3	—	—	31	2647,1 ± 0,5	1	—	2637
4	883,4 ± 0,5	60	883	883	32	2717,4 ± 0,5	7	—	2714
5	1032,0 ± 3	1	—	—	33	2752,3 ± 0,5	4	—	²⁾
6	1051,1 ± 0,5	32	1046	1047	34	2835,3 ± 2	5	—	2823
7	1073,0 ± 3	1	—	—	35	2878,9 ± 0,4	59	2876	2873
8	1095,8 ± 0,6	27	1094	1091	36	2898,8 ± 1	10	—	—
9	1124,6 ± 2	6	—	1115	37	2928,8 ± 0,4	100	2928	2925
10	1160,0 ± 2	2	—	1162	38	2942,0 ± 2	8	—	—
11	1273,8 ± 0,5	17	1273	1273	39	2972,5 ± 0,4	61	2974	2972
12	1386,7 ± 1,5	5	—	—	40	3240,3 ± 3	3	—	—
13	1445,0 ± 5	1	—	—	41	3359,3 ± 3	10	—	—
14	1454,8 ± 0,5	46	1456	1449	42	3545,0 ± 5	0	—	—
15	1484,3 ± 0,6	10	—	1481	43	3632,0 ± 3	2	—	—
16	1617,8 ± 0,7	4	—	—	44	3685,8 ± 3	0	—	—
17	1885,0 ± 2	0	—	—	45	3851,5 ± 2	2	—	—
18	1921,7 ± 2	0	—	—	46	3944,7 ± 2	0	—	—
19	1969,0 ± 2	0	—	—	47	3982,0 ± 2	1	—	—
20	2065,9 ± 2	1	—	—	48	4053,2 ± 2	2	—	—
21	2093,1 ± 2	2	—	—	49	4157,9 ± 2	0	—	—
22	2138,7 ± 2	0	—	—	50	4201,3 ± 2	0	—	—
23	2188,4 ± 2	0	—	—	51	4241,6 ± 2	0	—	—
24	2254,6 ± 2	1	—	—	52	4278,4 ± 2	1	—	—
25	2280,7 ± 2	2	—	—	53	4334,7 ± 2	2	—	—
26	2327,1 ± 2	0	—	—	54	4381,7 ± 2	0	—	—
27	2431,2 ± 0,7	1	—	—	55	4461,4 ± 2	0	—	—
28	2476,7 ± 0,7	1	—	—	56	4552,3 ± 2	0	—	—

¹⁾ Auch wie anti-Stokessche Linien beobachtet. — ²⁾ S. C. Sirkar gibt 2743 cm⁻¹ (aus Sci. Abstr. **35**, 821, 1932). — ³⁾ K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, S. 309, 1931. — ⁴⁾ R. W. Wood u. G. Collins, Phys. Rev. **42**, 386, 1932.

Die Linien, die zu den Resultaten der Tabelle 1 führten, wurden auf Grund zahlreicher Mikrophotogramme verschiedener Platten festgestellt. Um die schwächsten Linien, die oft von der Zählung der Diagramme verdeckt wurden, genau zu unterscheiden, werden mehrere Mikrophotogramme einer und derselben Platte verwendet, oder aber es wurde meine in einer früheren Arbeit¹⁾ beschriebene Methode zur Ausbearbeitung der Mikrophotogramme vorteilhaft benutzt. Es wurden hierbei einige ganz schwache Linien sichtbar, die jedoch zu schwer wahrnehmbar waren, um ihre Wellenlängen mit Sicherheit messen zu können; sie werden in der Tabelle nicht aufgeführt. Auf einer einzigen Platte wurde eine sehr schwache Linie bei 968 cm^{-1} gemessen, doch wurde auch diese Messung nicht berücksichtigt, da immerhin der Zweifel besteht, daß es sich hierbei um ein Versehen handelt.

Die $\Delta\nu$ wurden, wie in meinen vorhergehenden Arbeiten auf Grund der Abweichungen in den Spektrogrammen festgestellt, welche Abweichungen sich durch Verwendung eines Quecksilberdampffilters bei ungefähr 250°C ergaben; dies Filter, das zwischen Lampe und Versuchsrohr so angeordnet wird, daß das ganze in das Rohr einfallende Licht hindurchgehen muß, absorbiert die 2537 Å-Hg -Linie gänzlich. Die durch Verwendung des Filters erzielten Spektrogramme weisen lediglich die eventuellen von den anderen Linien des Quecksilbers erregten Raman-Linien auf. Ich konnte auf diese Weise feststellen, daß eine Gruppe von schwachen Linien, die bei verlängerter Exposition auftauchen, von der Gruppe 2653 Å-Hg erregt wurden und $\Delta\nu$ aufweisen, die den intensiven Frequenzen $2879, 2929, 2973\text{ cm}^{-1}$ entsprechen. Ich habe jedenfalls nach gewohnter Methode die verschiedenen Raman-Linien mit jeder einzelnen eventuellen Erregerfrequenz in Beziehung gebracht, um jene auszuschalten, die den gleichen Verschiebungen und verschiedenen Erregungen ($2483, 2576, 2653\text{ Å-Hg}$ -Linien) entsprechen; als Erreger habe ich schließlich auch die intensivsten Raman-Linien angenommen. Hier ist zu bemerken, daß einige Raman-Linien gegenüber der 2537 Å-Hg ²⁾ so intensiv aufscheinen (siehe Fig. 2), daß als nicht ausgeschlossen anzunehmen ist, daß auch diese mit Verschiebung gestreut werden können. Keine von Raman-Linien erregte Linien habe ich gefunden. — Die Tatsache, daß man für einen bestimmten $\Delta\nu$, wie wir später sehen werden, $\Delta\nu = \Delta\nu' + \Delta\nu''$ schreiben kann, wobei $\Delta\nu'$ und

¹⁾ G. Bolla, N. Cim. **9**, 224, 1932. — ²⁾ Es wird angenommen, daß diese Gegenüberstellungen Bedeutung habe, da bei den mit Hg-Dämpfen gefüllten Spektrographen die 2537 Å-Hg -Linie in den Spektrogrammen viel schwächer erscheint als sie in Wirklichkeit ist.

$\Delta\nu''$ intensiven Linien entsprechen, könnte dazu führen, diese $\Delta\nu$ nicht als unabhängige Verschiebung, sondern als Verschiebung $\Delta\nu'$ (oder $\Delta\nu''$) zu interpretieren, die mit der als Erreger in Frage kommenden Linie $\Delta\nu''$ (oder $\Delta\nu'$) entsprechend in Verbindung steht. Wenn diese Interpretation den Tatsachen entspricht, d. h. wenn die $\Delta\nu'$ entsprechende Linie die Frequenz ν'' erregen würde, müßte sie auch alle anderen Frequenzen ν''' , ν'''' usw. erregen, deren Intensität mit der Intensität der Frequenz ν' vergleichbar ist. Man müßte auf diese Weise eine bemerkenswerte Regelmäßigkeit in dem Aufscheinen der Frequenzen $\nu = \nu' + \nu''$ feststellen können. — Diese Regelmäßigkeit zeigt sich nicht.

Es ergibt sich nun die Frage, ob nicht einige der neuen Linien irgendwelchen Unreinheiten des Alkohols zuzuschreiben seien. Zu dieser Frage bringe ich unter § 3 einige Betrachtungen über spezielle Linien und Banden, doch lassen sich die gleichen Betrachtungen auch auf alle neuen Linien anwenden. Es sei hier bemerkt, daß es sich größtenteils um Linien mit Verschiebungen zwischen 1800 und 2600 cm^{-1} und zwischen 4000 und 4500 cm^{-1} handelt, in welche Intervalle bekanntlich im allgemeinen sehr wenige Raman-Frequenzen fallen. — Zur Erklärung der Tatsache, daß hier zum ersten Male eine ziemlich beträchtliche Zahl von Linien, die anderen Forschern entgingen, angeführt werden, sei bemerkt, daß sich einige dieser neuen Linien durch Analyse der Intensitätskurven ergaben, welche Kurven durch die mikrophotometrischen Diagramme erarbeitet wurden; andere dieser Linien erschienen erst nach vollständiger Entfernung des kontinuierlichen Untergrundes; die 256,6 cm^{-1} -Linie schließlich ist sehr schwach und der Grundlinie sehr nahe. Bei Untersuchungen anderer Autoren wurde die spektrophotometrische Analyse nicht angewendet und es wurden zur Erregung die Linien des sichtbaren Quecksilberspektrums herangezogen. Hierdurch ergaben sich auf den Platten das Vorhandensein eines kontinuierlichen mehr oder weniger intensiven Spektrums, Überlagerungen von verschiedenartig erregten Raman-Linien und schließlich, auf Grund verlängerter Exponierungen, übertriebene photographische Verbreiterung der Grundlinie. Es wird hinsichtlich der 256,6 cm^{-1} daran erinnert, daß die 2537 Å-Hg bei meinen Experimenten immer von den im Spektrographen vorhandenen Quecksilberdämpfen absorbiert wird.

3. Ich habe, wie es kürzlich auch P. Grassmann und J. Weiler¹⁾ für das Raman-Spektrum des Benzols gemacht haben, untersucht, ob einige der neuen Frequenzen des Äthylalkohols als Kombinationen (al-

¹⁾ P. Grassmann u. J. Weiler, ZS. f. Phys. 86, 321, 1933.

gebraische Summe) anderer ausgedrückt werden könnten. Ich ging dabei von dem grundlegenden Kriterium aus, daß die durch die Kombination zweier anderer ausgedrückte Frequenz geringere Intensität aufweise als die Frequenzen, aus denen sie zusammengesetzt ist. Ich habe auch sowohl hinsichtlich der Kombinationen als auch hinsichtlich der zur Bildung der Kombinationen zu bestimmenden Frequenzen das Kriterium der Einfachheit eingehalten und habe allzu komplizierte Kombinationen oder Kombinationen von Frequenzen, die ihrerseits schon durch Kombinationen ausgedrückt werden, vermieden, — Die Untersuchung wurde systematisch für *jede einzelne* Frequenz der Tabelle 1 durchgeführt, um versuchsweise jede derselben durch andere Frequenzen der gleichen Tabelle auszudrücken. Nach Feststellung von zumindest einer Kombination für jede der Frequenzen gestattete die Anwendung der angeführten Kriterien die Unterteilung der Frequenzen der Tabelle 1 in die beiden Gruppen, wie sie Tabelle 2 beziehungsweise Tabelle 3 enthalten.

Die erste Gruppe umfaßt 14 Frequenzen (oder 17, wobei die Zugehörigkeit von 3 Frequenzen unbestimmt bleibt, wie später gezeigt wird), von denen einige mit den intensivsten Linien des ganzen Spektrums korrespondieren, während andere den Linien oder Banden von geringer oder geringster Intensität entsprechen. Die zweite Gruppe umfaßt die übrigen 42 (oder 39) Frequenzen, die sämtlich schwachen oder schwächsten Linien entsprechen. Die Frequenzen der ersten Gruppe lassen sich durch *einfache* Kombinationen von anderen Frequenzen nicht ausdrücken; man kann dagegen mit ihren Kombinationen die Frequenzen der zweiten Gruppe darstellen. Es erscheint infolgedessen angezeigt, die Frequenzen der ersten Gruppe *fundamentale Frequenzen*, und die der zweiten Gruppe *Kombinations-*

Tabelle 2.
Fundamentale Frequenzen.

1	2	3	4	1	2	3	4
Bezeichnung	ν (cm ⁻¹)	Intensität (Scheitelwert)	Häufigkeit	Bezeichnung	ν (cm ⁻¹)	Intensität (Scheitelwert)	Häufigkeit
ν_1	256,6 \pm 2	2	9	ν_{10}	2878,9 \pm 0,4	59	7
ν_2	432,7 \pm 0,6	6	15	ν_{11}	2928,8 \pm 0,4	100	8
ν_3	814,2 \pm 2	3	15	ν_{12}	2972,5 \pm 0,4	61	5
ν_4	883,4 \pm 0,5	60	9	ν_{13}	3240,3 \pm 3	3	5
ν_5	1051,1 \pm 0,5	32	8	ν_{14}	3359,3 \pm 3	10	3
ν_6	1095,8 \pm 0,6	27	7				
ν_7	1273,8 \pm 0,5	17	6	ν_1^*	1484,3 \pm 0,6	10	3
ν_8	1454,8 \pm 0,5	46	9	ν_2^*	2717,4 \pm 0,5	7	2
ν_9	1617,8 \pm 0,7	4	2	ν_3^*	3632,0 \pm 3	2	0

Tabelle 3.

Kombinationsfrequenzen.

1	2	3	4
ν (cm ⁻¹) gemessen	Intensität (Scheitelwert)	ν (cm ⁻¹) der gefundenen Kombinationen	σ_ν (cm ⁻¹)
1032,0 ± 3	1	$\nu_5 - \nu_4 + 2 \nu_2 = 1033,1 \pm 2,2$	- 1,1
1073,0 ± 3	1	$[\nu_1^* - \nu_4 + \nu_2 = 1033,6 \pm 1,7]$	[- 1,6]
1124,6 ± 2	6	$\nu_8 - \nu_3 + \nu_2 = 1073,3 \pm 3,1$	- 0,3
1160,0 ± 2	2	$2 \nu_2 + \nu_1 = 1122,0 \pm 3,2$	+ 2,6
1386,7 ± 1,5	5	$\nu_6 + \nu_4 - \nu_3 = 1165,0 \pm 3,1$	- 5,0
1445,0 ± 5	1	$\nu_8 - \nu_4 + \nu_3 = 1385,6 \pm 3$	+ 1,1
1484,3 ± 0,6	10	$\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 = 1441,0 \pm 4,5$	+ 4,0
1885,0 ± 2	0	$\nu_5 + \nu_2 = 1483,8 \pm 1,1$	+ 0,5
1921,7 ± 2	0	$2 \nu_3 - \nu_1 = 1885,0 \pm 6$	0
1969,0 ± 2	0	$\nu_{12} - \nu_5 = 1921,4 \pm 0,9$	+ 0,3
2065,9 ± 2	1	$\nu_{13} - \nu_7 = 1966,5 \pm 3,5$	+ 2,5
2093,1 ± 2	2	$\nu_{10} - \nu_3 = 2064,7 \pm 2,4$	+ 1,2
2138,7 ± 2	0	$2 \nu_8 - \nu_3 = 2095,4 \pm 3$	- 2,3
2188,4 ± 2	0	$\nu_7 + 2 \nu_2 = 2139,2 \pm 1,7$	- 0,5
2254,6 ± 2	1	$\nu_{13} - \nu_5 = 2189,2 \pm 2,5$	- 0,8
2280,7 ± 2	2	$\nu_{10} - \nu_4 + \nu_1 = 2252,1 \pm 3$	+ 2,5
		$\nu_{12} - \nu_2 - \nu_1 = 2283,2 \pm 3$	- 2,5
		$[\nu_2^* - \nu_2 = 2284,7 \pm 1,1]$	[- 4,0]
2327,1 ± 2	0	$\nu_7 + \nu_5 = 2324,9 \pm 1$	+ 2,2
2431,2 ± 0,7	1	$\nu_9 + \nu_3 = 2432,0 \pm 2,7$	- 0,8
2476,7 ± 0,7	1	$\nu_{14} - \nu_4 = 2475,9 \pm 3,5$	+ 0,8
2546,0 ± 1	3	$\nu_{14} - \nu_3 = 2545,1 \pm 5$	+ 0,9
		$[2 \nu_7 = 2547,6 \pm 1]$	[- 1,6]
2596,7 ± 0,5	2	$\nu_{10} - \nu_6 + \nu_3 = 2597,3 \pm 3$	- 0,6
2647,1 ± 0,5	1	$\nu_{11} - \nu_6 + \nu_3 = 2647,2 \pm 3$	- 0,1
2717,4 ± 0,5	7	$\nu_{12} - \nu_1 = 2715,9 \pm 1$	+ 1,5
2752,3 ± 0,5	4	$\nu_{11} - \nu_2 + \nu_1 = 2752,7 \pm 3$	- 0,4
		$[\nu_8 + 3 \nu_2 = 2752,9 \pm 2,3]$	[- 0,6]
2835,3 ± 2	5	$\nu_{13} - \nu_8 + \nu_5 = 2836,6 \pm 4$	- 1,3
2898,8 ± 1	10	$\nu_7 + 2 \nu_3 = 2902,2 \pm 4,5$	- 3,4
2942,0 ± 2	8	$\nu_8 + \nu_5 + \nu_2 = 2938,6 \pm 1,6$	+ 3,4
		$[\nu_1^* + \nu_8 = 2939,1 \pm 1,1]$	[+ 2,9]
3545,0 ± 5	0	$\nu_{10} + \nu_6 - \nu_2 = 3542,0 \pm 1,6$	+ 3,0
3632,0 ± 3	2	$\nu_{12} + \nu_6 - \nu_2 = 3635,6 \pm 1,6$	- 3,6
3685,8 ± 3	0	$\nu_{13} + \nu_4 - \nu_2 = 3691,0 \pm 4,1$	- 5,2
3851,5 ± 2	2	$\nu_{12} + \nu_4 = 3855,9 \pm 0,9$	- 4,4
3944,7 ± 2	0	$\nu_{10} + \nu_3 + \nu_1 = 3949,7 \pm 4,4$	- 5,0
3982,0 ± 2	1	$\nu_{11} + \nu_5 = 3979,9 \pm 0,9$	+ 2,1
4053,2 ± 2	2	$\nu_{13} + \nu_3 = 4054,5 \pm 5$	- 1,3
4157,9 ± 2	0	$\nu_{10} + \nu_7 = 4152,7 \pm 0,9$	+ 5,2
4201,3 ± 2	0	$\nu_{11} + \nu_7 = 4202,6 \pm 0,9$	- 1,3
		$[\nu_3^* + \nu_1^* = 4201,7 \pm 1,1]$	[- 0,4]
4241,6 ± 2	0	$\nu_{14} + \nu_4 = 4242,7 \pm 3,5$	- 1,1
		$[\nu_{11} + \nu_4 + \nu_2 = 4244,9 \pm 1,5]$	[- 3,3]
4278,4 ± 2	1	$\nu_{11} + \nu_6 + \nu_1 = 4281,2 \pm 3$	- 2,8
4334,7 ± 2	2	$\nu_{10} + \nu_8 = 4333,7 \pm 0,9$	+ 1,0
		$[\nu_{13} + \nu_6 = 4336,1 \pm 2,6]$	[- 1,4]
4381,7 ± 2	0	$\nu_{11} + \nu_8 = 4383,6 \pm 0,9$	- 1,9
4461,4 ± 2	0	$\nu_{11} + \nu_6 + \nu_2 = 4457,3 \pm 1,6$	+ 4,1
4552,3 ± 2	0	$\nu_{11} + \nu_9 = 4546,6 \pm 1,1$	+ 5,7

frequenzen zu nennen. Diese Bezeichnung möge jedoch nicht vergessen lassen, mit wieviel Empirie und in manchen später zur Sprache kommenden Fällen Ungewißheit bei der Zugehörigkeitsbestimmung der Frequenzen zu den beiden Gruppen gerechnet werden muß.

In der Tabelle 2 sind die fundamentalen Frequenzen (Spalte 2) durch eine Benennung (Spalte 1) gekennzeichnet; die Spalte 3 gibt die Intensität und Spalte 4 die Zahl der Kombinationen, in der die Frequenzen erscheinen. Von den mit Sternchen bezeichneten Frequenzen wird später die Rede sein.

In Tabelle 3 sind die gemessenen Frequenzen (Spalte 1) enthalten; Spalte 3 führt die berechneten Frequenzen der gefundenen Kombinationen an; Spalte 4 enthält die Differenzen zwischen den ersteren und den letzteren oder Fehler σ .

Wenn der Fall gegeben ist, daß eine und dieselbe Frequenz durch eine oder mehrere Kombinationen von fundamentalen Frequenzen ausgedrückt werden kann, ist in Tabelle 3 jene Kombination angeführt, bei der sich der kleinste Fehler ergibt; in Klammern werden weitere Kombinationen angeführt, nur wenn der Fehler vergleichbar mit dem der erstgewählten Kombination resultiert. Die Zahlen der Spalte 4 der Tabelle 2 beziehen sich auf die Kombinationen, die in der Tabelle 3 erscheinen, mit Ausschluß der in Klammern angeführten; sie sollen einen Hinweis bilden auf die Fähigkeit der Frequenzen in Kombinationen einzutreten. Doch ist zu beachten, daß diese Zahlen sich auf die Gesamtheit der nach den erwähnten Kriterien ausgewählten Kombinationen beziehen und daß, wiewohl die Bestimmung der Kombinationen systematisch und mit größter Sorgfalt durchgeführt worden war, man im allgemeinen nicht ausschließen kann, daß Kombinationen existieren, die bei geringerem Fehler eine gegebene Frequenz ausdrücken. Jedenfalls unterließ ich es, die in Klammern angeführten Kombinationen in Betracht zu ziehen, um die Zahlen der Spalte 4 der Tabelle 2 nicht direkt von der Größe des Fehlers abhängig zu machen, die man bei den Kombinationen tolerieren zu können glaubt; es ist in der Tat offenkundig, daß auf Grund dieser Größe die Zahl der Kombinationen für ein und dieselbe Frequenz wesentlich steigen kann.

Die fundamentalen Frequenzen umfassen nahezu sämtliche in meiner mehrfach erwähnten früheren Arbeit, auf die die Leser verwiesen werden, untersuchten Frequenzen. Die Frequenzen 256,6 und 814,2 cm^{-1} sind symmetrisch, von einer Halbwertsbreite von ungefähr 50 bzw. 30 cm^{-1} . Man halte vor allem bezüglich dieser beiden Frequenzen fest, daß die Zahl der Kombinationen, in der die Frequenzen erscheinen, nicht direkt an ihre Intensität gebunden ist. — Die Kombinationsfrequenzen korrespondieren

im allgemeinen mit schwachen und schwächsten Linien; ihre Halbwertsbreite liegt zwischen 30 und 40 cm^{-1} , mit Ausnahme jener, die die Frequenzen 3359 und 3240 cm^{-1} enthalten und breiter sind. Im allgemeinen nimmt die Intensität der Kombinationsfrequenzen zu, wenn diese in der Nähe fundamentaler intensiver Frequenzen liegen oder wenn einige von ihnen gruppiert vorkommen. — Aus der Tabelle 3 ergibt sich, daß die Obertöne isoliert nur in einem einzigen Falle auftreten ($2546,0 \text{ cm}^{-1} = 2 \nu_7$; $\sigma_\nu = -1,6 \text{ cm}^{-1}$), in allen anderen Fällen tauchen sie stets in Begleitung einer anderen Frequenz auf; nur die Frequenzen ν_2 und ν_3 treten übrigens ziemlich häufig mit Obertönen in Kombinationen auf.

Naturgemäß kommt den Tabellen 2 und 3 wegen der Art ihrer Erarbeitung, wie ich bereits betont habe, eine Bedeutung zu, die als nicht definitiv bezeichnet werden muß, und dies sowohl hinsichtlich der Bestimmung der fundamentalen Frequenzen, als auch folglich hinsichtlich der Beschaffenheit der Kombinationen. — Im speziellen glaube ich nicht, daß auf Basis der formalen Resultate, die zu den Tabellen 2 und 3 geführt haben, behauptet werden kann, daß die Frequenzen der Tabelle 2 die *einzig* fundamentalen Frequenzen und daß *alle* Frequenzen der Tabelle 3 mit Sicherheit Kombinationsfrequenzen des Moleküls $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ seien. Einerseits, wenn auch die bei der Bestimmung der Frequenzen eingehaltenen Kriterien *in allen Fällen* zur Isolierung der fundamentalen Frequenzen führen sollten, sind diese Kriterien oft nicht leicht anwendbar; andererseits schließt die Feststellung, daß eine Frequenz als Kombination zweier anderer ausgedrückt werden kann, im allgemeinen die Möglichkeit des unabhängigen Bestehens der gleichen Frequenz nicht aus. Es gilt das Beispiel der Frequenzen ν_1^* , ν_2^* , ν_3^* , die in Tabelle 2 und 3 aufgeführt sind. Die Frequenz $\nu_3^* = 3632,0 \text{ cm}^{-1}$ scheint wegen ihrer Intensität und in Anbetracht des Umstandes, daß sie isoliert ist, der Tabelle 2 zuzugehören; andererseits ist sie durch die Kombination

$$\nu_{12} + \nu_6 - \nu_2 = 3635,6 \text{ cm}^{-1} (\sigma_\nu = -3,6 \text{ cm}^{-1})$$

ziemlich gut ausgedrückt und tritt ihrerseits in keinerlei Kombination. Die Frequenzen $\nu_1^* = 1484,3 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_2^* = 2717,4 \text{ cm}^{-1}$ haben eine nicht zu vernachlässigende Intensität und sind durch die Kombinationen

$$\nu_5 + \nu_2 = 1483,8 \text{ cm}^{-1} (\sigma_\nu = +0,5 \text{ cm}^{-1})$$

und

$$\nu_{12} - \nu_1 = 2715,9 \text{ cm}^{-1} (\sigma_\nu = +1,5 \text{ cm}^{-1})$$

sehr gut dargestellt. Doch sowohl die eine als auch die andere Frequenz können (wie Tabelle 3 zeigt) Kombinationen eingehen, um folgende Frequenzen auszudrücken:

$$4201,3 \pm 2 \text{ cm}^{-1} = \nu_2^* + \nu_1^* \quad (= 4201,7 \text{ cm}^{-1}, \sigma_\nu = -0,4 \text{ cm}^{-1}),$$

$$2942,0 \pm 2 \text{ cm}^{-1} = \nu_1^* + \nu_8 \quad (= 2939,1 \text{ cm}^{-1}, \sigma_\nu = +2,9 \text{ cm}^{-1}),$$

$$2280,7 \pm 2 \text{ cm}^{-1} = \nu_2^* - \nu_2 \quad (= 2284,7 \text{ cm}^{-1}, \sigma_\nu = -4,0 \text{ cm}^{-1}),$$

$$1032,0 \pm 3 \text{ cm}^{-1} = \nu_1^* - \nu_4 + \nu_2 \quad (= 1033,6 \text{ cm}^{-1}, \sigma_\nu = -1,6 \text{ cm}^{-1}).$$

Gemäß dem Kriterium der Einfachheit, das bei Einteilung der Frequenzen in die beiden Gruppen eingehalten wurde, müßten die $2717,4$ und $1484,3 \text{ cm}^{-1}$ als fundamentale Frequenzen angesehen werden; und man müßte daher annehmen, daß die Kombinationen $\nu_{12} - \nu_1$ und $\nu_5 + \nu_2$ von ungefähr mit ihnen zusammenfallen. Gemäß dem Kriterium der Intensität wären sie jedoch der Gruppe der Kombinationsfrequenzen zuzuschreiben, da sie beide eine Intensität aufweisen, die mit der Intensität der Frequenzen, die sie ausdrücken würden, zusammenfällt. Die Fehler bei diesen letzteren Frequenzen bleiben ungefähr gleich, ob sie nun der einen oder der anderen Tabelle zugeschrieben werden.

Als Schlußergebnis bleibt trotz des reinen Formalismus, der zur Klassifizierung der Frequenzen geführt hat, und trotz der Schwierigkeiten und Unsicherheiten, die sich bei einigen Fällen ergeben, doch die bemerkenswerte Tatsache bestehen, daß eine große Anzahl der Frequenzen durch Kombinationen von nur 14 Frequenzen ausgedrückt werden können.

4. Die Interpretation des Raman-Spektrums des Äthylalkohols wurde von den anderen Autoren bisher auf Grund der Frequenzen $\nu_2, \nu_4, \nu_5, \nu_6, \nu_7, \nu_8, \nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}$ und auf Grund einiger anderer untersucht, die nach Tabelle 3 wahrscheinlich Kombinationsfrequenzen sind. Die Frequenzen

$$\nu_1 = 256,6; \nu_3 = 814,2; \nu_9 = 1617,8; \nu_{13} = 3240,3;$$

$$\nu_{14} = 3359,3; \nu_3^* = 3632,0 \text{ cm}^{-1}$$

werden hier erstmalig angeführt und es ist ihnen der Charakter fundamentaler Frequenzen zuzuschreiben, das jedoch unter dem bereits früher gemachten Vorbehalt (siehe Fig. 2). Diese Frequenzen verdienen eine besondere Besprechung.

Es empfiehlt sich, gleich eingangs auszuschließen, daß sie durch eventuelle Unreinheiten des untersuchten Alkohols entstehen. Die einzige wesentliche Verunreinigung dieses Alkohols, das Wasser, wurde durch Anwendung

der Lund- und Bjerrum-Methode¹⁾ beseitigt und diese Methode mit jeder gebotenen Sorgfalt gehandhabt, um auch den Kontakt mit feuchter Raumluft absolut zu vermeiden. Die Dichtigkeitsbestimmungen des so entwässerten Alkohols wurden hinsichtlich der Temperaturkonstanz und Füllung des Pyknometers (nach Sprengel, mit Thermometer versehen), mittels einer Sartoriusschen Präzisionswaage genauestens durchgeführt und haben stets Werte geliefert, die auf der Dichtigkeitstemperaturkurve liegen, wie sie aus den Landoltschen Angaben resultiert. Durch die Entwässerung sind dem Alkohol keine neuen Unreinheiten zugeführt; die Spektrogramme von Alkohol, der einfach (jedoch sehr langsam) im Vakuum und direkt im Versuchsrohr destilliert wurde, und die Spektrogramme von Alkohol, der nach der vorstehend geschilderten Methode und mittels



Fig. 2. Mikrophotogramme des gesamten Ramanspektrums des Äthylalkohols durch die 2537 Å-Hg-Linie erregt. Die Rayleigh-Linien sind mit \times bezeichnet. Übersetzungsverhältnis des Mikrophotometers 1:6.

des gleichen Vakuumdestillationsverfahrens behandelt wurde, unterscheiden sich in nichts voneinander. Diese Tatsache, die naturgemäß nicht bedeutet, daß die Entwässerung nutzlos sei, beweist lediglich, daß Wasserspuren des Alkohols vor der Behandlung nach der Lund- und Bjerrum-Methode sich beim Raman-Effekt nicht fühlbar machen konnten. Schließlich könnte die Tatsache (wie die Tabelle 3 zeigt), daß die besprochenen Frequenzen mit Frequenzen in Kombinationen erscheinen, die nicht hier zum ersten Male dem Molekül des Äthylalkohols zugeschrieben werden, offenkundigerweise nicht eintreten (oder hätte absoluten Zufälligscharakter), wenn die Frequenzen Unreinheitsmolekülen angehörten.

Es mag auch darauf hingewiesen werden, daß die Frequenz $1617,8 \text{ cm}^{-1}$, obwohl sie bei Tolerierung eines ziemlichen Fehlers als erster Oberton der Frequenz $814,2 \text{ cm}^{-1}$ ($2 \cdot 814,2 = 1628,4 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_v = +10,6 \text{ cm}^{-1}$)

¹⁾ H. Lund u. J. Bjerrum, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **64**, 211, 1931.

betrachtet werden könnte, als fundamentale Frequenz angenommen wurde, da sie eine Intensität hat, die der Intensität der Frequenz $814,2\text{ cm}^{-1}$ nahezu gleich ist. — Die Frequenz $3240,3\text{ cm}^{-1}$ ist als fundamentale anzusehen, wenn sie auch sehr gut durch den ersten Oberton der $1617,8\text{ cm}^{-1}$ -Schwingung ($2 \cdot 1617,8 = 3235,6\text{ cm}^{-1}$, $\sigma_v = +4,7\text{ cm}^{-1}$) ausgedrückt werden kann, und dies nicht nur, weil sie viel intensiver ist als die $1617,8\text{ cm}^{-1}$ -Frequenz, sondern auch weil sie eine umfangreichere Halbwertsbreite hat. Beide treten dann in Kombination (die $1617,8\text{ cm}^{-1}$ zweimal, die $3240,3\text{ cm}^{-1}$ fünfmal). — Wird nun auch die bereits erwähnte Frequenz $3632,0\text{ cm}^{-1}$ angenommen, so sind die neuen Frequenzen, die zweifellos als dem Molekül des Äthylalkohols zugehörig anerkannt werden müssen und denen der Charakter fundamentaler Frequenzen zukommt,

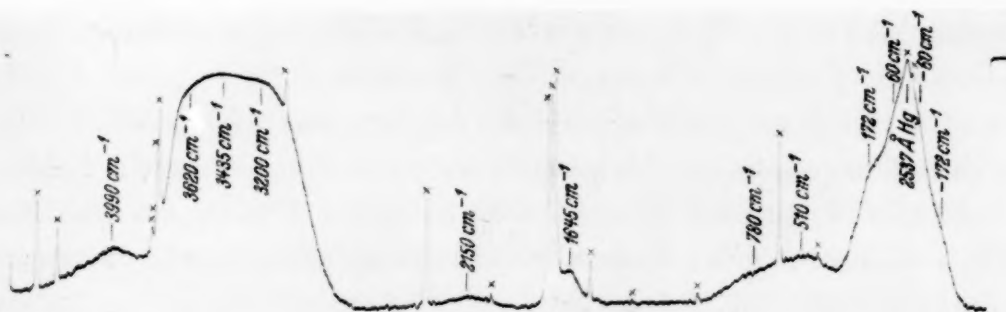


Fig. 3. Mikrophotogramme des gesamten Ramanspektrums des Wassers durch die 2537 Å -Hg-Linie erregt. — Die Rayleigh-Linien sind mit \times bezeichnet. Übersetzungsverhältnis des Mikrophotometers 1:6.

die folgenden: $256,6 - 814,2 - 1617,8 - 3240,3 - 3359,3 - 3632,0\text{ cm}^{-1}$. Die Tatsache nun, daß die $3359,3\text{ cm}^{-1}$ -Frequenz eine Bande ist, die wegen ihrer Breite, Struktur (falls die $3240,3$ und die $3632,0\text{ cm}^{-1}$ -Frequenz als ihre „Komponenten“ angesehen werden) und Stellung im Spektrum sofort an die Bande des Wassers erinnert (mit Intensitätsmaximum bei 3435 cm^{-1} und „Komponenten“ bei 3620 und 3200 cm^{-1}) führt dazu, zu untersuchen, ob andere, aus dem Studium des Raman-Effektes abgeleitete Frequenzen des Wassers mit Frequenzen des Alkohols Übereinstimmung zeigen.

Ich habe in einer früheren Arbeit¹⁾ bewiesen, daß das Raman-Spektrum des Wassers außer den obengenannten Banden und der Bande 172 cm^{-1} eine Gruppe von Banden von bedeutend niedrigerer Intensität enthält: $2990 - 2150 - 1645 - 780 - 510 - 60\text{ cm}^{-1}$. In Fig. 3 ist ein Mikro-

¹⁾ G. Bolla, N. Cim. **10**, 101, 1933.

photogramm des Raman-Spektrums des Wassers reproduziert, das mit gleicher Erregung (2537 Å-Hg-Linie) und mit gleicher Anordnung wie in den § 1 und 2 erzielt wurde. Daß diese Banden dem Molekül des Wasser zuzuschreiben seien, wurde in der zitierten Arbeit auseinandergesetzt; es ist hier, und zunächst für die 172- und 60 cm⁻¹-Frequenz geltend, zu bemerken, daß jede Vermutung, daß diese Banden von Rayleigh-Streuung eventuellen Primärlichtes herrühren, unzulässig ist. Man vergleiche die beiden Mikrophotogramme Fig. 2 und 3 (*entwässertes* Alkohol und Wasser), die von Spektrogrammen herrühren, welche an ein und demselben Tag¹⁾, mit gleicher experimenteller Anordnung, auf der gleichen Platte und bei ungefähr gleicher Expositionszeit gewonnen wurden; man betrachte im speziellen die Verschiedenheit der Grundlinien 2537 Å-Hg (der Spektrograph enthält Quecksilberdampf unter dem der Raumtemperatur entsprechenden Druck). Es ist schwer verständlich, daß die erwähnten Banden im Primärlicht enthalten seien, weil sie in diesem Falle in beiden Spektrogrammen erscheinen müßten²⁾. — In der erwähnten Arbeit fehlt jedoch die Bemerkung, daß, wie ich kürzlich, angeregt durch die große Zahl von Kombinationsfrequenzen beim Alkohol, feststellen konnte, die Frequenzen 3990 und 2150 cm⁻¹ des Wassers Kombinationsfrequenzen sind: die erste dieser Frequenzen kann tatsächlich durch die Kombination 3200 + 780 cm⁻¹ (= 3980 cm⁻¹, $\sigma_v = -10$ cm⁻¹) und die zweite durch die Kombination 1645 + 510 cm⁻¹ (= 2155 cm⁻¹, $\sigma_v = -5$ cm⁻¹) ausgedrückt werden. Es sei hinzugefügt, daß ich kürzlich die Spur einer Frequenz bei ungefähr 2440 cm⁻¹ gefunden habe, die als Kombination der Frequenzen 1645 und 780 cm⁻¹ (1645 + 780 = 2425 cm⁻¹, $\sigma_v = +15$ cm⁻¹) angesehen werden kann. Demgemäß bleiben jetzt, wo die von mir gefundenen Frequenzen

1) Um auch die Möglichkeit einer Änderung in der Lichtemission der Lampe auszuschalten. — Das Mikrophotogramm Fig. 3 ist, abgesehen von der erhöhten Definition einiger Banden, mit dem von Fig. 2 der oben zitierten Arbeit vollkommen identisch. — 2) Der Vergleich der beiden Mikrophotogramme ist schon deshalb belehrend, weil er, wenn dies überhaupt nötig wäre, nochmals beweist, daß der Alkohol kein Wasser enthält. Denn, wenn man, unter Vernachlässigung der kleinen Änderungen der Δv , die Alkoholbanden 3359 und 1617 cm⁻¹ Wasserspuren zuschreiben wollte, so müßten sich im Verein mit diesen auch die anderen Wasserbanden feststellen lassen, besonders 3990 und 510 cm⁻¹, die beide intensiver als 1645 cm⁻¹ (1617 cm⁻¹) sind. Eine Annahme, daß der Veränderung der Frequenz der eventuellen im Alkohol enthaltenen Wassermoleküle (von 3435 und 1645 cm⁻¹ in reinem Wasser bis zu 3359 bzw. 1617 cm⁻¹ im mit Alkohol gemengten Wasser) die Ausschaltung der Frequenzen 3990 und 510 cm⁻¹ entspreche, erscheint als eine zu weit gehende ad hoc-Hypothese.

eine sichere Lage und eine genauere Bedeutung erhalten, für das Wasser die folgenden fundamentalen Frequenzen: 3620 — 3435 — 3200 — 1645 — 780 — 510 — 172 — 60 cm^{-1} übrig.

Man nehme also an, daß auf Grund ihrer gemeinsamen Charakteristiken hinsichtlich Breite, relativer Intensität und Stellung im Spektrum, die Frequenzen 3632,0, 3359,3, 3240,3 cm^{-1} des Äthylalkohols, wie bereits gesagt, den Frequenzen des Wassers 3620, 3435, 3200 cm^{-1} entsprechen. Die dergestalt auftretende Analogie ergänzt sich fast automatisch, wenn die Frequenzen 1617,8 und 256,6 cm^{-1} des Alkohols den Frequenzen 1645 und 172 cm^{-1} des Wassers angenähert werden (siehe Fig. 2 und 3). — Schließlich — dies erscheint aber gezwungen — könnte daran gedacht werden, den beiden Frequenzen des Wassers 510 und 780 cm^{-1} die Frequenzen des Alkohols 814 und 968 cm^{-1} gegenüberstellen (die letztere Frequenz bedarf noch der Bestätigung; bisher wurde sie, wie bereits erwähnt, nur in einem einzigen Spektrogramm gemessen). In diesem letzteren Falle würde jene reguläre Korrespondenz in Breite und Intensität, die in den anderen Fällen auftritt, aufhören. — Es ist zu bemerken, daß sowohl die 3240,3 cm^{-1} -Frequenz des Alkohols als auch die 3200 cm^{-1} -Frequenz des Wassers gegenüber den entsprechenden intensiveren 3359- bzw. 3435 cm^{-1} in Kombinationen aktiver sind; ebenso sind die 1617,8- und 814,2 cm^{-1} -Frequenzen des Alkohols und die 1645-, 780 und 510 cm^{-1} -Frequenzen des Wassers in Kombinationen aktiv. Schließlich entsprechen den Kombinationsfrequenzen des Alkohols 2431,2 cm^{-1} ($= 1617,8 + 814,2 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_v = -0,8 \text{ cm}^{-1}$) und 4053,2 cm^{-1} ($3240,3 + 814,2 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_v = -1,3 \text{ cm}^{-1}$) die Kombinationsfrequenzen des Wassers 2150 cm^{-1} ($= 1645 + 510 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_v = -5 \text{ cm}^{-1}$) und 3990 cm^{-1} ($= 3200 + 780 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_v = +10 \text{ cm}^{-1}$).

Ich habe diese Analogien ausgeführt, da sie mir nicht erzwungen erscheinen, sondern sich von selbst ergeben (abgesehen von dem Fall der 814,2 cm^{-1} - und der eventuellen 968 cm^{-1} -Frequenz); ich habe sie um so lieber angeführt, als der Raman-Effekt des Wassers noch nicht klar interpretiert und der Raman-Effekt des Äthylalkohols hinsichtlich der OH-Gruppe seines Moleküls noch nicht gänzlich erforscht ist. Demnach würde die Annahme gerechtfertigt erscheinen, diese Analogien fußten auf der Tatsache, daß die Moleküle $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ und H_2O die OH-Gruppe enthalten, und daß sowohl das Wasser als auch der Alkohol stark assoziierende Flüssigkeiten sind. Ich habe absichtlich auf die Verschiebungen keine Rücksicht genommen, die die gegenständlichen Frequenzen beim Übergang vom Wasser zum Alkohol aufweisen, auch habe ich die möglichen Resultate der festgestellten Analogien nicht verfolgt.

5. Die Resultate der vorliegenden Arbeit können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Es wurden im Spektrum des Äthylalkohols 56 Frequenzen festgestellt.

2. Es wurde eine Gruppe von 14 (oder 17) fundamentalen Frequenzen isoliert, die nicht als einfache Kombinationen anderer Frequenzen angesehen werden können; die üblichen 42 (oder 39) Frequenzen sind Kombinationsfrequenzen.

3. Es wurden die neuen fundamentalen Frequenzen $3632,0 - 3359,3 - 3240,3 - 1617,8 - 814,2 - 256,6 \text{ cm}^{-1}$ diskutiert. Analogien mit dem Raman-Spektrum des Wassers führten zu der Annahme, daß diese Frequenzen (mit starkem Vorbehalt für $814,2 \text{ cm}^{-1}$) mit der OH-Gruppe des Moleküls des Äthylalkohols verbunden seien.

Herrn Prof. G. Polvani, Direktor des Instituts, sage ich meinen herzlichsten Dank für sein förderndes Interesse und wertvolle Ratschläge.

Mailand, Istituto di Fisica della Regia Università, Juli 1934.

Über den Compton-Effekt am gebundenen Elektron.

Von **W. Franz** in München.

(Eingegangen am 11. Juli 1934.)

Zur Berechnung des Compton-Effektes an einem Atom wird das Atom durch ein Paket freier Elektronen mit gleicher Impulsverteilung ersetzt. Im ersten Teil der Arbeit wird versucht, plausibel zu machen, daß dieses Verfahren eine gute Näherung darstellt, oder mindestens besser ist, als ein von Casimir angewandtes Näherungsverfahren. Im zweiten Teil der Arbeit wird die Streuformel abgeleitet und mit der Casimirschen Formel verglichen.

Einleitung.

Der Compton-Effekt ist wesentlich ein Effekt des freien Elektrons; ausschlaggebend für den Effekt ist in erster Linie der Impuls und damit die kinetische Energie des Elektrons. Diese Auffassung wird nahegelegt durch korpuskular anschauliche Überlegungen: Der Compton-Effekt ist der elastische Stoß zwischen Lichtquant und Elektron, der in einem Austausch von Impulsen und kinetischen Energien besteht. Die Kraft der Bindung, welche auf das Elektron wirkt, wird nur das Schicksal des Elektrons vor und nach dem Stoß beeinflussen, nicht aber den Stoßprozeß selbst und das daran beteiligte Lichtquant, auf welches eine äußere Kraft nicht wirkt.

Im folgenden soll versucht werden, dieser sehr rohen und wenig bindenden Überlegung eine wellenmechanische Begründung zu verschaffen. Diese erlaubt dann, die Streustrahlung eines Pakets freier Elektronen als eine gute Näherung für die Strahlung gebundener Elektronen anzusehen, sofern die Impulsverteilung in beiden Fällen die gleiche ist¹⁾. Damit setze ich mich in Gegensatz zu Casimir. Dieser schreibt in der Einleitung seiner Arbeit „Über die Intensität der Streustrahlung gebundener Elektronen“²⁾: Es ist „nicht zulässig, ein Elektron in einem stationären Zustand ohne weiteres durch ein „Paket“ bewegter freier Elektronen zu ersetzen: im stationären Zustand ist die Energie unabhängig vom Impuls, beim Paket gehört zum Impuls p die Energie $c \cdot \sqrt{p^2 + m^2 c^2}$. Die relativen Energieunterschiede sind von der Größenordnung $(v/c)^2 \sim \alpha^2$ und dürfen also nicht vernachlässigt werden“³⁾. Casimir rechnet dann mit einem gebundenen Elektron im Anfangszustand und einem freien Elektron im

¹⁾ In § 8 werden wir uns mit den Bedingungen auseinandersetzen, welche wir dabei zu stellen haben. — ²⁾ H. Casimir, *Helv. Phys. Acta* **6**, 287, 1933. — ³⁾ α ist hierin = Feinstrukturkonstante \times Kernladungszahl Z , also

$$\alpha = \frac{Ze^2}{\hbar c}; \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi} \right).$$

Endzustand (und in den „Zwischenzuständen“) und hofft dadurch eine brauchbare Näherung für das exakt gebundene Elektron zu erhalten, wenigstens in dem Grenzfall, daß „sowohl die Energien des einfallenden und des gestreuten Quants als ihre Energiedifferenz groß gegen mc^2 sind“. Er bemerkt jedoch am Ende der Arbeit ausdrücklich, daß die Richtigkeit des Verfahrens keineswegs bewiesen ist, da ja auch die exakten Wellenfunktionen der kontinuierlichen Endzustände von den Eigenfunktionen des freien Elektrons abweichen.

Ich will zeigen, daß die von Casimir erwähnte Abweichung des freien Elektronenpakets vom stationären Atomzustande gerade durch diese Abweichung des Endzustandes in ihren Einfluß auf die Streustrahlung kompensiert wird. D. h. also: wir erhalten eine gute Näherung, wenn wir das Elektron in *Anfangs- und Endzustand* als frei annehmen, dagegen erhalten wir Abweichungen von der Größenordnung α^2 , wenn wir nur den einen der Zustände frei, den anderen gebunden sein lassen. Auch der Grund für *diesen* Sachverhalt ist grob korpuskular einzusehen: Wenn wir den Atomzustand durch ein Paket freier Elektronen ersetzen, vernachlässigen wir die potentielle Energie des Elektrons. Die potentielle Energie aber ist eine Funktion des Ortes allein, und daher im Anfangs- und Endzustand gleich groß. Da es nur auf Energiedifferenzen ankommt, können wir ebensogut in beiden Zuständen das Potential berücksichtigen oder vernachlässigen, während eine einseitige Vernachlässigung zu einem Fehler führt. Durch die wellenmechanische Unschärfe wird diese Überlegung abgeschwächt, aber nicht aufgehoben. Es ist auf jeden Fall besser, die Potentialdifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand zu vernachlässigen als das ganze Potential. Der § 4 enthält diesen Sachverhalt in wellenmechanischer Sprache. Die vorhergehenden § 1 bis 3 geben die zum Beweis nötigen Vorbereitungen. Das Endziel der Arbeit ist die Herleitung einer Streuformel für das gebundene Elektron. Wir werden zu diesem Zwecke das Impulsspektrum des Anfangszustandes entwerfen und auf jede Impulskomponente die Klein-Nishina-Formel (für ein anfangs bewegtes Elektron) anwenden.

§ 1. *Allgemeine Bemerkung über die Berechnung von Ausstrahlungen.
Unabhängigkeit von der Wahl der Endzustände.*

Gegeben sei ein wellenmechanisches Problem durch seine Wellengleichung $L(\psi) = 0$. Das System, welches dieser Gleichung genügen soll, befinde sich in einem Zustand $\psi_a(\mathbf{r}, t)$. Enthält das System geladene Teilchen, dann wird es im allgemeinen (in verschiedenen Frequenzen)

strahlen. Es ist physikalisch notwendig, daß die Ausstrahlung eindeutig bestimmt wird durch den vorgegebenen Zustand ψ_a und durch die Wellengleichung. Die Vorschrift, nach welcher wir diese Ausstrahlung berechnen können, lautet folgendermaßen: Man stelle ein orthogonales und normiertes Fundamentalsystem von Lösungen der Gleichung $L(\psi) = 0$ her: $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n, \dots$. Aus dem Matrixelement oder aus dem Vektorpotential des Übergangstromes gewinnt man die Ausstrahlung des einzelnen Überganges vom „Anfangszustand“ ψ_a nach einem der „Endzustände“ ψ_n . Die gesuchte Ausstrahlung des Zustandes ψ_a ist die inkohärente Überlagerung dieser Einzelausstrahlungen.

Die üblichen Bedingungen für Orthogonalität und Normierung lauten¹⁾:

$$\int \bar{\psi}_n \psi_m d\tau = \delta_{nm} \begin{cases} = 1 & \text{für } n = m, \\ = 0 & \text{,, } n \neq m. \end{cases} \quad (1)$$

$$[d\tau = dx_1 \cdot dx_2 \cdot dx_3.]$$

Sie lassen sich nicht ohne weiteres auf kontinuierliche Eigenfunktionen anwenden, da die auftretenden Integrale dort nicht konvergieren. Man umgeht diese Schwierigkeit gewöhnlich, indem man die Gesamtheit der kontinuierlichen Eigenfunktionen durch einen Satz diskreter Eigenfunktionen approximiert und auf diese die Bedingungen (1) anwendet (Methode der Eigendifferentiale). Die Verallgemeinerung von (1) gelingt jedoch zwanglos, wenn man statt der Normierungsbedingung (1) die folgende Entwicklungsvorschrift benutzt: Wenn man eine Funktion F nach den ψ_n entwickeln kann $F = \sum_n a_n \psi_n$, dann sollen sich die Koeffizienten berechnen zu $a_n = \int \bar{\psi}_n F d\tau$. Diese Vorschrift ist mit (1) völlig gleichbedeutend und läßt sich ohne weiteres auf kontinuierliche Eigenfunktionen übertragen; man hat dabei nur die Summation durch eine Integration zu ersetzen.

Im allgemeinen wird das Lösungssystem von $L(\psi) = 0$ abhängen von mehreren Parametern, welche teils diskrete, teils kontinuierliche Wertebereiche durchlaufen. Wir deuten die Gesamtheit dieser Parameter symbolisch durch einen einzigen Index n an und verstehen unter \sum_n die gleichzeitige Summation über sämtliche diskrete und Integration über sämtliche kontinuierliche Parameterwerte. Die Entwicklungsvorschrift, oder wie wir

¹⁾ Wenn man nicht Schrödingersche, sondern Diracsche Eigenfunktionen verwendet, so muß man an den Formeln dieses Paragraphen einige unwesentliche Änderungen anbringen. Diese sind in § 2, Anm. 2, zu S. 628, angegeben. Wir haben in diesem Paragraphen die Schrödingersche Schreibweise wegen ihrer größeren Einfachheit bevorzugt.

statt dessen sagen wollen, unsere Orthogonalitäts- und Normierungsbedingung können wir dann unter Elimination von F so formulieren:

Es muß

$$\int d\tau \bar{\psi}_n \sum_{n'} a(n') \psi_{n'} = a(n) \quad (2)$$

sein, für willkürliche Funktionen $a(n)$, die nur so beschaffen sein müssen, daß die linke Seite existiert. [Für Stellen n , an denen $a(n)$ unstetig ist, braucht die Bedingung (2) nicht zu gelten.]

Der erste Absatz vom Anfang dieses Paragraphen gibt uns die allgemeingültige Vorschrift zur Berechnung von Ausstrahlungen, wenn wir nur Orthogonalität und Normierung nach Gleichung (2) definieren.

Damit diese Vorschrift wirklich sinnvoll ist, muß sie vor allem eindeutig sein. Eindeutig ist sie dann und nur dann, wenn die berechnete Ausstrahlung unabhängig von der Wahl der Endzustände ist, sofern diese nur ein Fundamentalsystem bilden, welches der Vorschrift (2) genügt. Wir wollen kurz beweisen, daß dies der Fall ist. Die Ausstrahlung setzt sich zusammen aus Komponenten verschiedener Frequenz und Polarisation. Sie wird bestimmt durch die Angabe der Intensität jeder dieser Komponenten. Der einzelne Übergang von ψ_a nach ψ_n liefert eine Strahlung der Frequenz¹⁾ $\nu = \frac{E_a - E_n}{h}$. Die in einer bestimmten Richtung polarisierte Komponente dieser Strahlung hat die Intensität

$$J_n = \int \bar{\psi}_a f \psi_n d\tau \int \bar{\psi}_n f \psi_a d\tau.$$

(Wir erhalten diese Form immer, ob wir die Ausstrahlung nach der Methode der Matrixelemente oder des Vektorpotentials berechnen; die Bedeutung von f braucht uns hier nicht zu beschäftigen.) Die Gesamtintensität der Ausstrahlung der betreffenden Polarisation und Frequenz wird

$$J = \sum_E^n J_n. \quad (3)$$

Hierin bedeutet \sum^n unsere oben definierte symbolische Summation, während der Index E andeutet, daß nur die Teilsumme über die zu der festen Energie E gehörigen n zu bilden ist.

Wir haben zu zeigen, daß J denselben Wert erhält, wenn wir statt unseres Fundamentalsystems ψ_n ein anderes ψ'_n benutzen, welches auch

¹⁾ Dies gilt, wenn der Anfangszustand ψ_a zu einer festen Energie gehört, d. h. die Zeitabhängigkeit $e^{-\frac{i}{h} E_a t}$ besitzt. Es genügt, den Beweis für diesen Fall zu führen; ein allgemeinerer Anfangszustand kann in seine zu den einzelnen Energien gehörigen Bestandteile aufgespalten werden.

der Bedingung (2) genügt. Die beiden Lösungssysteme sind durch lineare Beziehungen verknüpft:

$$\psi'_{n'} = \sum_n b_{n'n} \psi_n. \quad (4)$$

Von den Entwicklungskoeffizienten $b_{n'n}$ sind nur solche von Null verschieden, für welche n und n' zu der gleichen Energie gehören. Wir können daher dem Summenzeichen in (4) unseren Index E hinzufügen:

$$\psi'_{n'} = \sum_E b_{n'n} \psi_n. \quad (4a)$$

Setzen wir die Transformationsgleichung (4a) in die Orthogonalitätsbedingung (2), angewandt auf die Eigenfunktionen ψ'_n , ein und wenden dann die Bedingung (2) auf die ψ_n an, so erhalten wir die Orthogonalitätsbedingung für die Transformation:

$$\sum_E n' n'' a(n'') \bar{b}_{nn'} b_{n''n'} = a(n). \quad (5)$$

Die Transformation (4) ist eindeutig und eindeutig umkehrbar (da ja die ψ_n und die ψ'_n ein Fundamentalsystem bilden). Die Umkehrung lautet

$$\psi_n = \sum_E n' \bar{b}_{n'n} \psi'_{n'}. \quad (6)$$

Man bestätigt dies unter Benutzung der Orthogonalitätsbedingung (5), indem man ψ_n aus (6) in (4) einsetzt. Die Orthogonalitätsbedingung der Transformation (6) ergibt sich aus (5) durch Vertauschung der Indizes an den Koeffizienten b und Versetzen des Querstriches:

$$\sum_E n' n'' a(n'') \bar{b}_{n'n''} b_{n'n} = a(n). \quad (5a)$$

Die Invarianz der Intensität J gegen die Transformation (4) können wir jetzt beweisen:

$$\begin{aligned} \sum_E J_{n'} &= \sum_E \int \bar{\psi}_a f \psi'_{n'} d\tau \cdot \int \bar{\psi}'_{n'} f \psi_a d\tau \\ &= \sum_E n' n'' \int \bar{\psi}_a f \psi_n d\tau \cdot \int \bar{\psi}_{n''} f \psi_a d\tau \bar{b}_{n'n''} b_{n'n} \\ &= \sum_E \int \bar{\psi}_a f \psi_n d\tau \cdot \int \bar{\psi}_n f \psi_a d\tau \\ &= \sum_E J_n. \end{aligned}$$

Dabei sind die Gleichungen (4) und (5a) benutzt.

§ 2. Über das Rechnen mit Dirac-Operatoren.

Die Diracsche Gleichung des Elektrons benutzen wir in der Form

$$\left\{ \sum_1^4 \gamma_\alpha \left(\frac{\partial}{\partial x_\alpha} + i \Phi_\alpha \right) + \frac{mc}{\hbar} \right\} \psi = 0. \quad (7)$$

(m soll immer die Ruhmasse des Elektrons bedeuten; für mc^2 werden wir häufig die Abkürzung E_0 benutzen.)

Φ_α sind die vier Komponenten des reduzierten elektromagnetischen Viererpotentials; mit dem Vektorpotential \mathfrak{A} und dem skalaren Potential V sind sie verbunden durch die Beziehungen:

$$\Phi_\alpha = \frac{e}{\hbar c} \mathfrak{A}_\alpha \text{ für } \alpha = 1, 2, 3; \quad \Phi_4 = \frac{ie}{\hbar c} V;$$

$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \gamma_4$ sind Diracsche Operatoren, welche den bekannten Beziehungen genügen:

$$\gamma_\alpha \gamma_\beta + \gamma_\beta \gamma_\alpha = 2 \cdot \delta_{\alpha\beta} \quad (8)$$

[Bedeutung des Symbols $\delta_{\alpha\beta}$ wie in Gleichung (1)].

Von einer speziellen Darstellung der γ_α durch vierreihige Matrizen können wir absehen. Die in den Rechnungen auftretenden Größen (insbesondere die Wellenfunktionen ψ) gehören einem hyperkomplexen Zahlkörper¹⁾ an, dessen Basis die folgenden 16 Zahlen bilden:

$$1, \gamma_\alpha, \gamma_\alpha \gamma_\beta, \gamma_\alpha \gamma_\beta \gamma_\gamma, \gamma_1 \gamma_2 \gamma_3 \gamma_4. \quad (9)$$

Die physikalisch sinnvollen Größen (wie Dichte, Strom usw.) haben alle die Gestalt $\bar{\psi} \Pi \psi$, wobei Π eine Zahl aus dem γ_α -Körper ist. Das Überstreichen einer Größe (wie $\bar{\psi}$) soll immer „adjungiert“ bedeuten²⁾.

Die Größen $\bar{\psi} \Pi \psi$ sind nicht von den γ_α frei und können daher keine unmittelbare physikalische Bedeutung haben. Nach Sauter³⁾ können wir jedoch durch Spezialisierung⁴⁾ der Wellenfunktionen $\bar{\psi}$ und ψ erreichen,

¹⁾ Der Körper der γ_α wurde bereits von Clifford als eine Verallgemeinerung der Quaternionen aufgestellt. Vgl. hierüber den Artikel von Study in der Enzyklopädie d. Math. Wissensch. 1, 1, S. 147; im Abschnitt 12 findet man einiges über die Cliffordschen Zahlen, dabei einen Hinweis auf die Originalarbeiten von Clifford (Anm. zu S. 180). — ²⁾ Die adjungierte Wellengleichung und die adjungierte Wellenfunktion

sind so definiert, daß die „Kontinuitätsgleichung“ gilt: $\sum_{\alpha=1}^4 \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \bar{\psi} \gamma_\alpha \psi = 0$.

Die Normierungs- und Orthogonalitätsbedingung für diskrete Eigenfunktionen erhält man daraus in bekannter Weise durch Integration über den gesamten Raum $d\tau = dx_1 \cdot dx_2 \cdot dx_3$ unter Benutzung des Gaußschen Satzes:

$$\int \bar{\psi}_n \gamma_4 \psi_m d\tau = \delta_{nm} \cdot N,$$

wobei N eine für alle ψ_n gleich zu wählende γ_α -Größe ist. Die auch für kontinuierliche Eigenfunktionen gültige Entwicklungsvorschrift lautet:

$$\int d\tau \bar{\psi}_n \gamma_4 \sum_{n'} a(n') \psi_{n'}' = a(n) \cdot N.$$

³⁾ Fritz Sauter, ZS.f. Phys. 63, 803, 1930; 64, 295, 1930. — ⁴⁾ Die Spezialisierung besteht darin, daß man ψ von rechts, $\bar{\psi}$ von links mit einer dreifach entarteten Zahl aus dem Körper der γ_α multipliziert. ψ und $\bar{\psi}$

daß alle Größen $\bar{\psi} \Pi \psi$ zu der Dichte $\bar{\psi} \gamma_4 \psi$ (und damit zu dem „Normierungsintegral“ $\int \bar{\psi} \gamma_4 \psi d\tau$) in einem γ_α -freien Verhältnis stehen. Das Verhältnis von $\bar{\psi} \Pi \psi$ zu $\int \bar{\psi} \gamma_4 \psi d\tau$ deuten wir dann als die dem Ausdruck $\bar{\psi} \Pi \psi$ entsprechende physikalische Größe.

§ 3. Die allgemeine Streuformel.

Die Wellengleichung (7) habe für ein gegebenes statisches Potentialfeld Φ_α das Fundamentalsystem von Lösungen

$$\psi_n = u_n \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}. \quad (10)$$

Die u_n seien von der Zeit unabhängig. n ist der Repräsentant für sämtliche auftretende Parameter.

Zu dem statischen Potentialfeld komme noch das zeitlich variable Feld einer linear polarisierten Lichtwelle. Diese sei dargestellt durch das Vektorpotential

$$\mathfrak{A}^0 = \mathfrak{a} \left\{ e^{2\pi i \nu \left(t - \frac{(\mathbf{e} \cdot \mathbf{r})}{c} \right)} + e^{-2\pi i \nu \left(t - \frac{(\mathbf{e} \cdot \mathbf{r})}{c} \right)} \right\}. \quad (11)$$

\mathfrak{a} ist der Amplitudenvektor, \mathbf{e} der Einheitsvektor in der Fortpflanzungsrichtung und \mathbf{r} der Ortsvektor. \mathfrak{a} und \mathbf{e} stehen aufeinander senkrecht, daher ist $(\mathfrak{a}, \mathbf{e}) = 0$.

Nach den bekannten Methoden der Störungstheorie¹⁾ können wir das Vektorpotential der Streustrahlung berechnen. Das Ergebnis²⁾ ist:

$$\mathfrak{A}_{\alpha n} = C \cdot e^{-2\pi i \nu' t} \cdot \sum_N \left(\frac{\int \bar{u}_n \gamma u_N \cdot e^{-\frac{2\pi i}{c} \nu' (\mathbf{e}' \cdot \mathbf{r})} d\tau \cdot \int \bar{u}_N (\gamma \mathfrak{a}) u_\alpha \cdot e^{\frac{2\pi i}{c} \nu (\mathbf{e} \cdot \mathbf{r})} d\tau}{E_N - E_\alpha - h\nu} + \frac{\int \bar{u}_n (\gamma \mathfrak{a}) u_N \cdot e^{\frac{2\pi i}{c} \nu (\mathbf{e} \cdot \mathbf{r})} d\tau \cdot \int \bar{u}_N \gamma u_\alpha \cdot e^{-\frac{2\pi i}{c} \nu' (\mathbf{e}' \cdot \mathbf{r})} d\tau}{-E_N + E_\alpha - h\nu} \right). \quad (12)$$

haben dann nicht mehr 16, sondern nur mehr 4 Komponenten. Genau dasselbe erreicht man durch die übliche Darstellung der ψ durch eine vierzeilige Matrix

mit einer einzigen Kolonne $\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \psi_4 \end{pmatrix}.$

¹⁾ Die Anwendung der Störungsrechnung ist berechtigt, wenn a klein ist gegen $h\nu/e$ und E_0/e . Man sieht sofort, daß dies unter normalen Verhältnissen sicher erfüllt ist: $a = h\nu/e$ entspricht einem Energiestrom $4\pi \mathfrak{S} = h^2 \nu^4 / c e^2$. Die Größe \mathfrak{S} hat bereits für ultrarotes Licht ($\lambda = 10^4 \text{ \AA}$) einen Wert von $10^5 \text{ mkg pro cm}^2 \text{ sec}$. Für Röntgenstrahlung von der Wellenlänge 0.1 \AA ergibt sich gar durch den cm^2 ein Massentransport von 10^6 Tonnen/sec. (Zum Vergleich: die auf die Erde einfallende Sonnenstrahlung beträgt weniger als 1 mkg in der Minute pro cm^2 .) — ²⁾ Die Formel (12) gibt eine „Einzelausstrahlung“ (s. § 1). Über die Herleitung s. I. Waller, ZS.f. Phys. **61**, 837, 1930. Unsere Formel (12) ist die Formel (10) von Waller (bis auf einen unwesentlichen Vorzeichenunterschied in den Exponenten).

γ ist hierin der Dreiervektor $(\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3)$, ν' ist die Frequenz der Streustrahlung und \mathbf{e}' der Einheitsvektor in ihrer Fortpflanzungsrichtung.

Die scheinbaren Konvergenzschwierigkeiten, welche durch das Auftreten der kontinuierlichen Eigenfunktionen bedingt sind, brauchen uns hier nicht zu beschäftigen, weil wir aus der Formel (12) nur solche Folgerungen ziehen werden, auf welche Konvergenzfragen keinen Einfluß haben.

Die in (12) auftretenden Zustände u_a und u_n nennen wir wie bisher Anfangs- und Endzustand; die u_N werden wir im folgenden gewöhnlich als „Zwischenzustände“ bezeichnen.

§ 4. Allgemeines über den Compton-Effekt am gebundenen Elektron.

Vergleich der exakten Lösung mit dem Effekt am gebundenen Elektron nach Casimir und am freien Elektron.

In diesem Paragraphen wollen wir einen Überblick über den Wert der beiden zur Diskussion stehenden Näherungsverfahren gewinnen. Zu diesem Zwecke werden wir die Streuformel (12) etwas eingehender betrachten.

a) *Unterschied der beiden Näherungsverfahren.* Zunächst muß festgestellt werden, worin die beiden Näherungsverfahren bestehen. Casimir setzt für den Anfangszustand ψ_a exakt die Eigenfunktion des gebundenen Elektrons ein, für die Zwischenzustände ψ_N und den Endzustand ψ_n dagegen benutzt er die Eigenfunktionen des freien Elektrons. Wichtig sind die Zeitfaktoren $e^{-\frac{i}{\hbar} E t}$, welche in den ψ enthalten sind, da die Energiedifferenzen in den Nennern der Streuformel (12) den Kern unserer Betrachtungen bilden werden. Der Anfangszustand ist streng monochromatisch. Für ein wasserstoffähnliches Atom im Grundzustand beträgt die Energie $E_a = E_0 \sqrt{1 - \alpha^2}$ mit $\alpha = \frac{Z e^2}{\hbar c}$. Die Zwischenzustände und der Endzustand werden als ebene Wellen (bis auf einen konstanten Faktor) beschrieben durch $e^{\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) - \frac{i}{\hbar} E_p t}$. Sie kennzeichnen ein freies Elektron vom Impuls \mathbf{p} und von der dazugehörigen Energie $E_p = \sqrt{E_0^2 + c^2 \mathbf{p}^2}$. (\mathbf{p} wäre hierbei noch mit dem Index n bzw. N zu versehen.)

Die Behandlung des Atoms als Paket freier Elektronen unterscheidet sich von der Casimirschen Behandlung durch die Zeitabhängigkeit des Anfangszustandes. Statt der exakten Eigenfunktion $\psi_a = u_a \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_a t}$

setzt man ein Aggregat ebener Wellen¹⁾ $\int a(\mathbf{p}) \cdot u_{\mathbf{p}} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\mathbf{p}} t} d\mathbf{p}$; die Koeffizienten $a(\mathbf{p})$ sind so zu bestimmen, daß $\int a(\mathbf{p}) \cdot u_{\mathbf{p}} d\mathbf{p} = u_a$. Wenn wir diese Entwicklung für u_a auch in die exakte Eigenfunktion einführen, gelangen wir zu einer übersichtlichen Gegenüberstellung der beiderlei Anfangszustände:

$$\psi_a = \begin{cases} \int d\mathbf{p} a(\mathbf{p}) \cdot u_{\mathbf{p}} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_a t}, & \text{exakt (und nach Casimir).} \\ \int d\mathbf{p} a(\mathbf{p}) \cdot u_{\mathbf{p}} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\mathbf{p}} t}, & \text{für das Paket freier Elektronen.} \end{cases} \quad (13)$$

Der Unterschied liegt in der Tat in der Zeitabhängigkeit, die nur im ersten Falle monochromatisch ist (E_a ist unabhängig von \mathbf{p} im Gegensatz zu $E_{\mathbf{p}}$).

Die Streuformel (12) hat nur für einen monochromatischen Anfangszustand Sinn; auf das Wellenpaket ist sie daher nicht ohne weiteres anwendbar. Wir müssen vielmehr unter u_a in (12) die einzelne monochromatische Komponente des Wellenpakets [= $a(\mathbf{p}) u_{\mathbf{p}}$] verstehen und die hieraus errechneten Intensitäten nachträglich inkohärent überlagern. In den Nennern von (12) haben wir dabei natürlich statt E_a zu setzen $E_{\mathbf{p}}$.

b) Grobe Formulierung der Bedenken gegen das Casimirsche Verfahren.

Wir verfolgen jetzt etwas eingehender die Anwendung des Casimirschen Näherungsverfahrens auf die Streuformel (12); dabei werden wir sofort auf denselben Einwand stoßen, der in korpuskularem Gewande bereits in der Einleitung enthalten ist. Casimir setzt voraus, daß die auf das Elektron übertragene Energie groß ist gegen die Ruheenergie des Elektrons. Unter dieser Voraussetzung könnte man die Anwendung des Näherungsverfahrens etwa folgendermaßen begründen:

In der Streuformel (12) treten verschiedene Integrale auf, unter denen ich $\int \bar{u}_N(\gamma a) u_a \cdot e^{\frac{2\pi i \nu}{c}(\mathbf{e} \cdot \mathbf{r})} d\tau$ herausgreifen will. Dieses Integral ist nur dann wesentlich von Null verschieden, wenn in den Zuständen a und N solche Impulsgebiete in merklicher Stärke vorhanden sind, deren Differenz $(\mathbf{p}_N - \mathbf{p}_a)$ gleich dem Lichtimpuls $\frac{h\nu}{c} \mathbf{e}$ ist. Das heißt aber, daß unter den

¹⁾ Bemerkung über die benutzten Bezeichnungen: $\psi_a = u_a \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_a t}$, der Anfangszustand, ist eine Eigenfunktion des gebundenen Elektrons. Dagegen soll $\psi_{\mathbf{p}} = u_{\mathbf{p}} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} E_{\mathbf{p}} t}$ die Diracsche Eigenfunktion eines freien Elektrons darstellen, welches sich mit dem (vektoriellen) Impuls \mathbf{p} bewegt. Die Betrachtung ist vereinfacht; in Wirklichkeit besitzt die Dirac-Gleichung des freien Elektrons zu jedem Impuls vier linear unabhängige Eigenlösungen, die sich durch das Vorzeichen der Energie und des Spins unterscheiden.

gegebenen Voraussetzungen ($h\nu$ groß) nur solche Zwischenzustände einen Beitrag liefern, deren Energie E_N sehr groß ist. Ähnlich kann man sich überlegen, daß die in Betracht kommenden Endzustände eine sehr hohe Energie E_n besitzen müssen. Für sehr große Energiewerte ist aber zwischen den Eigenfunktionen des freien und denen des gebundenen Elektrons kein großer Unterschied. Wenn man daher für Zwischen- und Endzustände die Eigenfunktionen des freien Elektrons benutzt, scheint man keinen großen Fehler zu machen.

Einer genaueren Betrachtung kann diese Begründung nicht standhalten. Es ist zwar richtig, daß sich die Eigenfunktionen des gebundenen Elektrons für große Energien verhalten wie ebene Wellen mit langsam veränderlicher Amplitude, Fortschrittingsrichtung und Wellenlänge; jedoch erfolgt die Zuordnung von Frequenz und Wellenlänge, d. h. also von Energie und Impuls, nicht nach der für das freie Elektron gültigen Formel $E^2 = E_0^2 + c^2 p^2$, sondern nach der entsprechenden Formel für das gebundene Elektron $(E - V)^2 = E_0^2 + c^2 p^2$. Die Wellenlänge ist eine Funktion des Ortes ($\lambda = h/|p|$; die potentielle Energie V ist ortsabhängig). Wenn wir wirklich die exakte Lösung durch eine ebene Welle ersetzen wollen, so müssen wir dafür sorgen, daß Frequenz und Wellenlänge dieser ebenen Welle mit der exakten Lösung wenigstens im Mittel übereinstimmen. Wir können dies etwa dadurch erreichen, daß wir für die potentielle Energie einen geeigneten Mittelwert einsetzen, etwa den Wert an derjenigen Raumstelle, welche hauptsächlich zur Ausstrahlung beiträgt; dies ist die Stelle, an welcher der Anfangszustand seine maximale Dichte besitzt. Das Casimirsche Verfahren setzt $V = 0$. Dies entspricht unendlich großer Entfernung vom Kern, also einer Stelle, welche sicher keinen Beitrag zur Ausstrahlung liefert.

Zunächst sehen wir davon ab, daß ein Mittelwert von V im Grenzfalle großer Energien gegen E zu vernachlässigen ist; bei der späteren eingehenderen Betrachtung wird eine solche Vernachlässigung nicht mehr möglich sein. Wir wollen jetzt überlegen, wie das Casimirsche Verfahren bei der Auswertung der Streuformel (12) etwa zu verbessern wäre. Wir setzen für u_N und u_n ebene Wellen, ebenso wie Casimir, ordnen aber Energie und Impuls etwas anders zu. Statt des Casimirschen E_{p_N} schreiben wir $E_{p_N} + \tilde{V}$ für E_N und ebenso $E_{p_n} + \tilde{V}$ für E_n . (Wie ersichtlich, bedeutet p_N bzw. p_n den Impuls der ebenen Welle u_N bzw. u_n und \tilde{V} eine geeignete mittlere potentielle Energie des Anfangszustandes.) Unser Verbesserungsvorschlag verändert nur die in (12) auftretenden Energienenner; statt $E_a - E_{p_N}$ und $E_{p_N} - E_{p_n}$ schreiben wir

$E_a - (E_{\mathbf{p}_N} + \tilde{V})$ und $E_{\mathbf{p}_N} + \tilde{V} - (E_{\mathbf{p}_n} + \tilde{V})$. Wenn wir hierin die Klammern etwas anders setzen, erhalten wir $(E_a - \tilde{V}) - E_{\mathbf{p}_N}$ und $E_{\mathbf{p}_N} - E_{\mathbf{p}_n}$. Das nämliche erhalten wir, wenn wir in (12) für u_N und u_n exakt die Eigenfunktionen des freien Elektrons einführen (also auch $E_n = E_{\mathbf{p}_n}$ und $E_N = E_{\mathbf{p}_N}$), aber von der Energie des gebundenen Anfangszustandes E_a die mittlere potentielle Energie \tilde{V} abziehen. $E_a - \tilde{V}$ ist aber nichts anderes als die mittlere Energie $\tilde{E}_{\mathbf{p}}$ des Pakets freier Elektronen (13). Daraus sieht man, daß die vorgeschlagene Verbesserung übereinstimmt mit der in der Einleitung korpuskular begründeten Forderung: wenn man als Zwischen- und Endzustände Wellenfunktionen des freien Elektrons benutzt, dann muß man auch den Anfangszustand als Paket freier Elektronen ansetzen.

c) *Genauere Formulierung des Vorhergehenden.* Um aus dem eben skizzierten Einwand eine einigermaßen beweiskräftige Überlegung zu gewinnen, müssen wir die Verhältnisse eingehender betrachten. Wir dürfen nicht von einer „mittleren“ Energie des Pakets freier Elektronen ausgehen, wie bei dem vorhergehenden groben Gedankengang. Die Berücksichtigung der genauen Energieverteilung ergibt Abweichungen der verschiedenen Näherungsverfahren voneinander, die nicht wie früher \tilde{V} im Grenzfall großer Energien einfach vernachlässigt werden dürfen¹⁾.

Wir benutzen wieder die Streuformel (12). Den Anfangszustand u_a zerlegen wir in seine Fourier-Komponenten nach (13): $u_a = \int a(\mathbf{p}) u_{\mathbf{p}} d\mathbf{p}$. Wir wollen das Casimirsche Verfahren in verbesserter Form anwenden auf einen kleinen Impulsbereich des Anfangszustandes, also in (12) für u_a setzen: $\int_{\Delta\mathbf{p}_a} a(\mathbf{p}) u_{\mathbf{p}} d\mathbf{p}$. Das Integral ist hierbei nicht über den gesamten

Impulsraum zu erstrecken, sondern nur über eine kleine Umgebung der (willkürlichen) Stelle \mathbf{p}_a . Wir ersetzen den Endzustand u_n und die Zwischenzustände u_N wieder durch ebene Wellen, ordnen aber Energie und Impuls nicht nach dem Energiesatz für das freie Elektron zu. Wir vollziehen diese Zuordnung vielmehr so, daß Wellenlänge und Frequenz der ebenen Welle mit Wellenlänge und Frequenz der exakten Eigenfunktion übereinstimmen an der für die Ausstrahlung wichtigsten Raumstelle. Es liegt nahe, hierfür eine Stelle zu wählen, an welcher sich ein Elektron mit dem Impuls \mathbf{p}_a und der Energie des Anfangszustandes E_a korpuskular befinden kann.

¹⁾ Mit anderen Worten: diejenige mittlere potentielle Energie \tilde{V} , welche wir einführen müßten, um das exakte Resultat zu erhalten (ein solches \tilde{V} existiert ja immer), ist nicht nur vom Anfangszustand abhängig, sondern auch von der einfallenden Lichtenergie $h\nu$. Daher darf im Grenzfall $h\nu \rightarrow \infty$ nicht einfach \tilde{V} gegen $E_{N,n}$ und $h\nu$ gestrichen werden.

(Man wird nämlich annehmen können, daß sich dort das Elektron wellenmechanisch mit besonders großer Wahrscheinlichkeit aufhält.) Wir bestimmen also diese Raumstelle so, daß das dort herrschende Potential V' der Gleichung genügt:

$$(E_a - V')^2 = E_0^2 + c^2 p_a^2. \quad (14)$$

Die Energie des Zwischenzustandes¹⁾ N mit dem Impuls p_N berechnen wir dann aus

$$(E_N - V')^2 = E_0^2 + c^2 p_N^2. \quad (15)$$

Bevor wir den Ansatz noch näher begründen, überlegen wir, welche Folgen unsere „Verbesserung“ des Casimirschen Verfahrens hat.

Bei der Auswertung der Formel (12) unterscheiden sich die verschiedenen Näherungsverfahren nur durch den Wert der auftretenden Energienenner. Zum Beispiel für $E_N - E_a - h\nu$ steht nach Casimir $E_{p_N} - E_a - h\nu$, bei der Behandlung am freien Elektronenpaket steht für denselben Ausdruck $E_{p_N} - E_{p_a} - h\nu$. Was haben wir dafür zu setzen nach unserem neuen Verbesserungsvorschlag? — Ersichtlich wird nach (15) $E_N = E_{p_N} + V'$. V' bestimmt sich aus (14) zu $V' = E_a - E_{p_a}$. Setzen wir dies ein, so erhalten wir für den fraglichen Nenner

$$E_{p_N} + E_a - E_{p_a} - E_a - h\nu = E_{p_N} - E_{p_a} - h\nu.$$

Das heißt aber: unser „verbessertes“ Casimirsches Verfahren ist identisch mit der Behandlung am Paket freier Elektronen.

Wir müssen noch etwas sagen zur Rechtfertigung des Ansatzes (14) für V' . An sich möchten wir gern für V' einen solchen Wert einsetzen, daß wir die exakte Streuformel erhalten; ein solcher Mittelwert V' existiert sicher, wir kennen ihn aber nicht, solange wir die exakte Streuformel nicht kennen. Als Ersatz wählen wir deshalb für V' das Potential an derjenigen Raumstelle, an welcher sich korpuskular das Elektron von der Energie E_a und dem Impuls p_a befinden muß. Die Wellenmechanik hebt diese Notwendigkeit auf; wir postulieren aber, daß die Forderungen, welche korpuskular mit Notwendigkeit erfüllt sein müssen, auch wellenmechanisch mit großer Wahrscheinlichkeit erfüllt sind. Deshalb erblicken wir in dem durch (14) definierten V' einen besonders wichtigen Mittelwert für das Potential.

Bei dem Verfahren von Casimir steht für V' nicht, wie es sein sollte, ein Mittelwert, sondern der Extremwert $V' = 0$. Dies führt mit Sicherheit zu Abweichungen von der exakten Lösung.

¹⁾ Und analog des Endzustandes n .

d) *Zusammenfassende Darstellung der Gründe, die uns die Behandlung des Compton-Effektes am Paket freier Elektronen dem Casimirschen Verfahren vorziehen lassen.* Wir ziehen die Berechnung des Compton-Effektes mit Hilfe des Pakets freier Elektronen dem Casimirschen Verfahren vor mit folgender Begründung: Unser Verfahren ist einfach und konsequent; es wird durch physikalische Betrachtungen über die Natur des Compton-Effektes nahegelegt. Das Casimirsche Verfahren bringt eine scheinbare Verbesserung, die aber inkonsequent ist (Elektron einmal frei und einmal gebunden) und unmittelbar physikalische Bedenken heraufordert. Ein Fehler, mit dem das Verfahren behaftet ist, konnte in den vorhergehenden Betrachtungen ohne weiteres aufgedeckt werden ($V' = 0$ ist Extremwert, weicht daher sicher von dem „exakten“ V' ab). Ein ähnlicher Fehler kann wohl bei dem konsequenten Verfahren auch auftreten; er ist aber nicht von vornherein zu sehen [da das V' aus (14) ein Mittelwert ist wie das „exakte“]. Der von Casimir gegen das konsequente Verfahren vorgebrachte Einwand¹⁾, daß die Abweichungen in den Energien von der Größenordnung α^2 sind, richtet sich gegen das Casimirsche Verfahren, während das konsequente Verfahren nicht unmittelbar davon betroffen wird. (Dies war ja der Inhalt der Ausführungen der Einleitung und insbesondere dieses Paragraphen.) Dadurch scheint genügend begründet, daß wir unser Verfahren dem Casimirschen vorziehen, daß wir also feststellen: wenn man schon für *End- und Zwischenzustände* die Wellenfunktionen des freien Elektrons benutzt, dann muß man auch den *Anfangszustand* als Paket freier Elektronen ansetzen. Darüber hinaus wollen wir jetzt versuchen, plausibel zu machen, daß man überhaupt eine gute Näherung erhält, wenn man statt der Eigenfunktionen des gebundenen Elektrons solche des freien Elektrons benutzt.

e) *Versuch, die Verwendung von Wellenfunktionen des freien Elektrons statt derer des gebundenen zu rechtfertigen.* Wir haben bisher immer nur darauf geachtet, daß die exakte Eigenfunktion und die an ihrer Stelle benutzte ebene Welle an den wichtigsten Raumstellen gleiche Frequenz und gleiche Wellenlänge besitzen. Die Güte unseres Verfahrens hängt davon ab, ob für das Resultat wirklich nur *Frequenz* und *Wellenlänge* der Eigenfunktionen ausschlaggebend sind, ob wir nicht vielleicht noch auf Amplitudenunterschiede, also auf Normierungsfragen, Rücksicht zu nehmen haben.

¹⁾ Zitiert in unserer Einleitung.

Die Streuformel (12) ließe sich ohne weiteres ausrechnen, wenn die von N abhängigen Energienenner nicht wären. Für kleine¹⁾ $h\nu$ z. B. ist für alle in Betracht kommenden N die Differenz $E_N - E_a$ gegen $h\nu$ zu vernachlässigen, ebenso $E_n - E_N$. Darauf beruht die bekannte Behandlung des Compton-Effekts nach Schrödinger durch Wentzel²⁾. Setzt man für die Nenner den Wert $h\nu$ ein, dann bleiben noch Summationen der Gestalt $\sum_N \int \bar{u}_N f d\tau \int g u_N d\tau$. Das erste Integral $\int \bar{u}_N f d\tau$ ist (bis auf das Normierungsintegral N) der Entwicklungskoeffizient von $\gamma_4 f$ nach u_N . Daher wird

$$\sum_N \left(\int \bar{u}_N f d\tau \right) g u_N = N \cdot g \gamma_4 f$$

und

$$\sum_N \int \bar{u}_N f d\tau \cdot \int g u_N d\tau = N \cdot \int g \gamma_4 f d\tau \cdot N. \quad (16)$$

Alle speziellen Annahmen über die Zwischenzustände sind ohne Einfluß außer der Energie-Impuls-Beziehung, welche wir benutzen müßten, um das Konstantsetzen der Energienenner zu rechtfertigen.

Im allgemeinen Falle, wenn $h\nu$ nicht klein ist und deshalb $E_a - E_N$ usw. nicht gegen $h\nu$ vernachlässigt werden darf³⁾, können wir doch an eine ähnliche Auswertung der Summationen denken. Wir müssen uns zu diesem Zwecke nach einem besseren Mittelwert für die Energienenner umsehen. Zu diesem Mittelwert führen uns ähnliche Energie-Impulsbetrachtungen, wie sie uns früher zur Verbesserung des Casimirschens Verfahrens verholfen haben:

Wir betrachten wieder einen kleinen Impulsbereich des Anfangszustandes mit dem mittleren Impuls \mathbf{p}_a . Die in der Streuformel (12) auftretenden Integrale sind nur dann von Null verschieden, wenn zwischen den darin enthaltenen Eigenfunktionen und der Lichtwelle der Impulssatz erfüllbar ist. Man kann sich demnach leicht überlegen, daß nur die folgenden Impulsgebiete der Zwischen- und Endzustände einen Beitrag zur Ausstrahlung liefern: $\mathbf{p}_N = \mathbf{p}_a + \frac{h\nu}{c} \mathbf{e}$ und $\mathbf{p}_n = \mathbf{p}_N - \frac{h\nu'}{c} \mathbf{e}'$. Dies gibt uns einen Hinweis auf eine geeignete mittlere Energie für End- und Zwischenzustände: Wir nehmen dafür diejenigen Energien, welche den ausgezeichneten Impulsen korpuskular entsprechen, an der für die Ausstrahlung wichtigsten Stelle; wir können

¹⁾ Genauer: $E_0 \gg h\nu \gg$ Bindungsenergie. — ²⁾ Zur Theorie des Compton-Effektes, ZS. f. Phys. **43**, 1 u. 779, 1927; vgl. die Darstellung bei Sommerfeld, Wellenmech. Ergänzungsband, Kap. II, § 7, insbesondere S. 252. — ³⁾ Dies ist nur *scheinbar* paradox; die übertragene Energie ist eine Funktion von $h\nu$.

diese wählen, wie bei unseren früheren Betrachtungen [Formel (14) und (15)]. Wenn wir die Energienenner in (12) durch unsere Mittelwerte ersetzen, so läßt sich die Summation über N wieder ausführen und wir kommen zum Ziel, ohne über die Zwischenzustände etwas anderes vorauszusetzen als die Energie-Impulsbeziehung.

Nach den Vorschriften unseres § 1 erhalten wir die Gesamtausstrahlung, indem wir die Einzelausstrahlungen beim Übergang nach allen möglichen Endzuständen inkohärent überlagern. D. h. wir müssen aus dem Vektorpotential (12) die Intensität berechnen und dann über n summieren. Die Summation über die Endzustände n lassen sich auf dieselbe Weise ausführen, wie wir dies für die Zwischenzustände N gezeigt haben, also ausschließlich auf Grund von Energie-Impulsbetrachtungen¹⁾. Dies zeigt, daß der Compton-Effekt auch wellenmechanisch im wesentlichen der momentane elastische Stoß zwischen Elektron und Lichtquant ist; sogar die *Intensität* der Streustrahlung wird durch Energie- und Impulssatz bestimmt. Die Überlegungen der Einleitung bestätigen sich, und wir sehen daraus, daß es wahrscheinlich wenig Unterschied macht, ob wir konsequent mit freien oder konsequent mit gebundenen Elektronen rechnen.

§ 5. Die Wellenfunktionen des freien Elektrons.

Für die spätere Berechnung der Streuung am Paket freier Elektronen benötigen wir ein orthogonales und normiertes Fundamentalsystem von Eigenlösungen der Diracschen Gleichung für $\Phi_\alpha = 0$ [siehe Gleichung (7)]. Auf Einzelheiten und auf die expliziten Ausdrücke für die Lösungen brauche ich nicht einzugehen; ich stelle nur in großen Zügen zusammen, was für das Verständnis der folgenden Rechnungen erforderlich scheint.

Die allgemeine Orthogonalitäts- und Normierungsbedingung wurde in § 1 abgeleitet und ist durch Formel (2) gegeben. Durch die Benutzung Diracscher Eigenfunktionen werden einige geringfügige Abänderungen dieser Formel notwendig

$$\int d\tau \bar{\psi}_n \gamma_4 \sum^{n'} a(n') \psi_{n'} = a(n) \cdot N. \quad (17)$$

N ist hierbei die „Normierung“, eine γ_α -Zahl, welche von den Parametern n des Systems unabhängig ist.

¹⁾ Bei den Impuls-Energiebetrachtungen, die wir bei der Summation der Zwischenzustände anstellen müssen, tritt noch eine Komplikation ein: zu jedem Impuls gehören zwei Energien, eine positive und eine negative. Daher trägt nicht nur eine Stelle N wesentlich zur Ausstrahlung bei, sondern zwei. Durch geeignete Erweiterung der Nenner und durch Einführung von Operatoren für die Energien läßt sich aber trotzdem die Summation durchführen.

Die Bedingungen (17) können wir mit Eigenfunktionen des freien Elektrons befriedigen, wenn wir als Parameter [in (17) repräsentiert durch n] den Impulsvektor \mathbf{p} wählen und einer dem Impuls \mathbf{p} zugeordneten Lösung die folgende Gestalt geben:

$$\psi_{\mathbf{p}} = v_{\mathbf{p}} \cdot \frac{e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) - \frac{i}{\hbar} E_{\mathbf{p}} t}}{h^{3/2}}. \quad (18)$$

$v_{\mathbf{p}}$ enthält die γ_{α} , ist aber räumlich und zeitlich konstant. Setzen wir den Ansatz (18) in (17) ein, dann bleibt als Normierungsbedingung

$$\bar{v}_{\mathbf{p}} \gamma_4 v_{\mathbf{p}} = N. \quad (19)$$

Um ein Fundamentalsystem von Lösungen zu haben, müssen wir beachten, daß zu jedem Impuls \mathbf{p} vier linear unabhängige Eigenfunktionen der Dirac-Gleichung für das freie Elektron gehören $\psi_{\mathbf{p}}^1, \psi_{\mathbf{p}}^2, \psi_{\mathbf{p}}^3, \psi_{\mathbf{p}}^4$. (Die Orthogonalität dieser vier Funktionen ist gegeben durch die Beziehung: $\bar{v}_{\mathbf{p}}^{\alpha} \gamma_4 v_{\mathbf{p}}^{\beta} = 0$, wenn $\alpha \neq \beta$.) Für unsere Entwicklung (13) des gebundenen Elektronenzustandes nach Eigenfunktionen des freien Elektrons ist die Vierfachheit dieser Eigenfunktionen ohne Bedeutung; die Ausstrahlung des freien Elektrons ist nämlich unabhängig von dem Spin und dem Vorzeichen der Energie im Anfangszustand. Man überlegt sich leicht, daß es für die Ausstrahlung keinen Unterschied macht, ob eine Impulskomponente des Anfangszustandes lautet

$$(c_1 \psi_{\mathbf{p}}^1 + c_2 \psi_{\mathbf{p}}^2 + c_3 \psi_{\mathbf{p}}^3 + c_4 \psi_{\mathbf{p}}^4) d\mathbf{p}$$

oder $a(\mathbf{p}) \cdot \psi_{\mathbf{p}} d\mathbf{p}$, wobei $\psi_{\mathbf{p}}$ irgendeine von den vier Eigenfunktionen sein kann und $a(\mathbf{p})$ der Gleichung genügt ¹⁾

$$\bar{a}(\mathbf{p}) a(\mathbf{p}) = \bar{c}_1 c_1 + \bar{c}_2 c_2 + \bar{c}_3 c_3 + \bar{c}_4 c_4.$$

Für die in (19) auftretenden $v_{\mathbf{p}}$ gilt die Relation

$$\bar{v}_{\mathbf{p}} \gamma_4 v_{\mathbf{p}} = \frac{E_{\mathbf{p}}}{E_0} \bar{v}_{\mathbf{p}} v_{\mathbf{p}}. \quad (20)$$

Diese Beziehung wird uns nützlich sein bei einer Lorentz-Transformation des Vierervektors γ_{α} ; mit Hilfe von (20) können wir nämlich den Ausdruck $\bar{v}_{\mathbf{p}} \gamma_4 v_{\mathbf{p}}$ (der nicht Lorentz-invariant ist), zurückführen auf die Invariante $\bar{v}_{\mathbf{p}} v_{\mathbf{p}}$.

¹⁾ In unseren Intensitätsformeln werden wir nur den Ausdruck $\bar{a}(\mathbf{p}) \cdot a(\mathbf{p})$ brauchen. Dieser bestimmt sich aus der folgenden Gleichung:

$$N \cdot \bar{a}(\mathbf{p}) \cdot a(\mathbf{p}) = \left(\int e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})} \bar{\psi} d\tau \right) \cdot \gamma_4 \left(\int e^{-\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})} \psi d\tau \right).$$

[Man erhält diese Gleichung, indem man aus dem expliziten Ausdruck der vier $\psi_{\mathbf{p}}^i$ die c_i ausrechnet und ihre Quadrate ($\bar{c}_i c_i$) addiert.]

§ 6. Der Compton-Effekt an einem Paket freier Elektronen.

Wir berechnen die Strahlung eines Pakets freier Elektronen

$$\psi_a = \int d\mathbf{p}_1 \cdot \psi_{\mathbf{p}_1} \cdot a(\mathbf{p}_1)$$

im Lichtfeld. Dabei richten wir uns nach den Vorschriften des § 1. Die Einzelausstrahlung, welche dem einzelnen Übergang von unserem Anfangszustand ψ_a nach einem Endzustand $\psi_{\mathbf{p}_2}$ entspricht ¹⁾, besitzt das Viererpotential²⁾

$$N \cdot \Phi_a = \frac{1}{r} \int d\tau \int d\mathbf{p}_1 a(\mathbf{p}_1) \cdot f_a(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2) \cdot \frac{e^{-2\pi i \mathbf{r}' \cdot \mathbf{r} + \frac{i}{\hbar} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2 + \frac{\hbar \nu}{c} \mathbf{e} - \frac{\hbar \nu'}{c} \mathbf{e}', \mathbf{r})}}{\hbar^3}. \quad (21)$$

f_a ist hierin ein Vierervektor, der die γ_i enthält. Er hängt von \mathbf{p}_1 und \mathbf{p}_2 , aber nicht von den Raumkoordinaten und der Zeit ab. Auf den expliziten Ausdruck für f_a und auf dessen Berechnung brauchen wir nicht einzugehen. r ist der Abstand des Beobachtungspunktes, den wir für die Integration als konstant ansehen können.

ν' ist eine Funktion von \mathbf{p}_1 und \mathbf{p}_2 , gegeben durch den Energiesatz

$$E_1 + \hbar \nu = E_2 + \hbar \nu'. \quad (22)$$

Wir haben dabei statt $E_{\mathbf{p}_1}$ und $E_{\mathbf{p}_2}$ kürzer geschrieben E_1 und E_2 ; diese Schreibweise soll im folgenden beibehalten werden.

Den Ausdruck (21) vereinfachen wir nach bekanntem Vorbild³⁾ mit Hilfe des Fourierschen Integralsatzes. Zu diesem Zwecke führen wir für \mathbf{p}_1 die neue Integrationsvariable \mathfrak{P}_1 ein; einen ähnlichen Ausdruck $\mathfrak{P}_2(\mathbf{p}_2)$ benutzen wir zunächst als Abkürzung

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{P}_1 &= \mathbf{p}_1 + \frac{\hbar \nu}{c} \mathbf{e} - \frac{E_1}{c} \mathbf{e}', \\ \mathfrak{P}_2 &= \mathbf{p}_2 + \frac{\hbar \nu}{c} \mathbf{e}' - \frac{E_2}{c} \mathbf{e}'. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Für die Funktionaldeterminanten der beiden Transformationen (23) führen wir die Abkürzungen ein

$$\Delta_1 = \left| \frac{\partial \mathfrak{P}_1}{\partial \mathbf{p}_1} \right| \quad \Delta_2 = \left| \frac{\partial \mathfrak{P}_2}{\partial \mathbf{p}_2} \right|. \quad (24)$$

¹⁾ Wir wollen immer den Anfangszustand durch den Index 1, den Endzustand durch den Index 2 kennzeichnen. — ²⁾ Wegen des auf der linken Seite von (21) auftretenden N vgl. § 2. — ³⁾ W. Gordon, Der Compton-Effekt nach der Schrödingerschen Theorie, ZS. f. Phys. **40**, 117, 1927. Die von uns benutzte Transformation s. S. 126–127 dieser Abhandlung.

Gleichung (21) bekommt unter Benutzung von (22) die neue Gestalt

$$N \cdot \Phi_\alpha = \frac{1}{r} \int d\tau \int \frac{d\mathfrak{P}_1}{\Delta_1} a(\mathfrak{p}_1) \cdot f_\alpha(\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2) \cdot \frac{e^{-2\pi i \nu' t + \frac{i}{h}(\mathfrak{P}_1 - \mathfrak{P}_2, \mathbf{r})}}{h^3}. \quad (25)$$

Hierauf läßt sich der Fouriersche Integralsatz anwenden:

$$N \cdot \Phi_\alpha = \frac{1}{r} \left[\frac{a(\mathfrak{p}_1)}{\Delta_1} \cdot f_\alpha(\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2) \cdot e^{-2\pi i \nu' t} \right]_{\mathfrak{P}_1 = \mathfrak{P}_2}. \quad (26)$$

\mathfrak{p}_1 und \mathfrak{p}_2 sind jetzt voneinander abhängig; sie sind verknüpft durch den „Impulssatz“ $\mathfrak{P}_1 = \mathfrak{P}_2$. Diese Verknüpfung wird bei den folgenden Rechnungen immer bestehen; wir können sie in der folgenden geläufigen Form schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{p}_1 + \frac{h\nu}{c} \mathbf{e} &= \mathfrak{p}_2 + \frac{h\nu'}{c} \mathbf{e}' \\ E_1 + h\nu &= E_2 + h\nu'. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Φ_α gibt das Viererpotential der „Einzelausstrahlung“ $1 \rightarrow 2$ (siehe § 1). Die dazugehörige Einzelintensität J_{12} ist (bis auf eine universelle Konstante, die wir in die Größe f_α gezogen denken)

$$J_{12} = \nu'^2 \sum_{\alpha=1}^4 \bar{\Phi}_\alpha \Phi_\alpha. \quad (28)$$

Wir wollen die Gesamtintensität berechnen, müssen also nach § 1 die Einzelintensitäten zusammenzählen; wir erhalten

$$N^2 \cdot J = N^2 \cdot \int d\mathfrak{p}_2 J_{12} = \frac{1}{r^2} \sum_\alpha \int d\mathfrak{p}_2 \frac{\bar{a}(\mathfrak{p}_1) a(\mathfrak{p}_1)}{\Delta_1^2} \cdot \bar{f}_\alpha(\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2) \cdot f_\alpha(\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2) \cdot \nu'^2. \quad (29)$$

Es ist bequem, statt \mathfrak{p}_2 als Integrationsvariable \mathfrak{p}_1 einzuführen. Wegen $\mathfrak{P}_1 = \mathfrak{P}_2$ ist

$$d\mathfrak{p}_2 = \left| \frac{\partial \mathfrak{p}_2}{\partial \mathfrak{P}_2} \right| \cdot \left| \frac{\partial \mathfrak{P}_1}{\partial \mathfrak{p}_1} \right| d\mathfrak{p}_1,$$

also

$$d\mathfrak{p}_2 = \frac{\Delta_1}{\Delta_2} \cdot d\mathfrak{p}_1.$$

Daher wird

$$N^2 \cdot J = \frac{1}{r^2} \int \frac{d\mathfrak{p}_1}{\Delta_1 \cdot \Delta_2} a^2(\mathfrak{p}_1) \cdot f^2(\mathfrak{p}_1) \cdot \nu'^2. \quad (30)$$

Hierin haben wir schematisch abgekürzt: $\bar{a}(\mathfrak{p}_1) \cdot a(\mathfrak{p}_1)$ durch $a^2(\mathfrak{p}_1)$ und $\sum_\alpha \bar{f}_\alpha(\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2) \cdot f_\alpha(\mathfrak{p}_1, \mathfrak{p}_2)$ durch $f^2(\mathfrak{p}_1)$. Das Argument \mathfrak{p}_2 lassen wir weg,

da ja seit der Ausführung des Fourier-Integrals p_2 eine Funktion von p_1 ist.

Die in (30) vorkommenden Größen müssen jetzt wirklich ausgerechnet werden. Die Ausdrücke für Δ_1 , Δ_2 und v' erhält man leicht aus den Gleichungen (23), (24) und (27):

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 &= D', & \Delta_2 &= \frac{v}{v'} \cdot \frac{E_1}{E_2} \cdot D \\ \frac{v}{v'} &= \frac{D' + \frac{h v}{E_1} (1 - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}'))}{D} \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

mit den Abkürzungen

$$D = 1 - \frac{c(\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{e})}{E_1}; \quad D' = 1 - \frac{c \cdot (\mathbf{p}_1 \cdot \mathbf{e}')}{E_1}.$$

Den Ausdruck $f^2(\mathbf{p}_1)$ werden wir nicht direkt ausrechnen, sondern auf die schon bekannte Streuformel von Klein und Nishina zurückführen, die einen Spezialfall unserer Formel (30) darstellt. Die Klein-Nishina-Formel gibt die Streuintensität für ein anfangs ruhendes Elektron; wir erhalten sie aus der Formel (30), indem wir für $a^2(\mathbf{p}_1)$ eine „Zackenfunktion“ einsetzen, welche nur für $\mathbf{p}_1 = 0$ von Null verschieden ist. Die Klein-Nishina-Intensität J_{KN} bestimmt sich demnach aus

$$N^2 \cdot J_{KN} = \left[\left(\frac{v'}{v} \right)^3 \cdot \frac{E_2}{E_1} \right]_{\mathbf{p}_1=0} \cdot v^2 \cdot \frac{f^2(0)}{r^2} \cdot \int d\mathbf{p}_1 \cdot a^2(\mathbf{p}_1). \quad (32)$$

Die Werte für Δ_1 und Δ_2 haben wir aus (31) eingesetzt. Wenn der Anfangszustand normiert ist, dann ist

$$\int d\mathbf{p}_1 a^2(\mathbf{p}_1) = 1. \quad (33)$$

J_{KN} , geteilt durch die Primärintensität J_0 , ist für natürliches¹⁾ Licht

$$\frac{J_{KN}}{J_0} = \frac{e^4 \cdot \left(\frac{v'}{v} \right)^3}{2 m^2 c^4 r^2} \left\{ \frac{v'}{v} + \frac{v}{v'} - \sin^2 \vartheta \right\}. \quad (34)$$

ϑ ist der Streuwinkel $\mathbf{e} \cdot \mathbf{e}'$, v' ist die Streufrequenz, die sich aus (31) für $\mathbf{p}_1 = 0$ ergibt.

Indem wir die Formeln (33) und (34) in (32) einsetzen, können wir $f^2(0)$ berechnen. Wir führen dies aus, schreiben dabei aber für

$$N^2 = \bar{v}_{\mathbf{p}_1} \gamma_4 v_{\mathbf{p}_1} \cdot \bar{v}_{\mathbf{p}_2} \gamma_4 v_{\mathbf{p}_2}$$

¹⁾ Die Rechnung läßt sich für polarisiertes Primärlicht ebenso durchführen.

(diesen Ausdruck würden wir bei der direkten Berechnung von f^2 zunächst statt N^2 erhalten).

$$\frac{\nu^2}{J_0} \cdot f^2(0) = \frac{e^4}{2m^2 c^4} \left\{ \frac{\nu'}{\nu} + \frac{\nu}{\nu'} - \sin^2 \vartheta \right\} \frac{E_1}{E_2} \bar{v}_{p_1} \gamma_4 v_{p_1} \cdot \bar{v}_{p_2} \gamma_4 v_{p_2}. \quad (35)$$

p_1 ist in dieser Formel überall gleich Null zu setzen.

Es gelingt uns jetzt leicht, die Größe $f^2(p_1)$, welche wir suchen, auf das bekannte $f^2(0)$ zurückzuführen. $f^2(p_1)$ ist nämlich das innere Produkt zweier Vierervektoren (f^2 ist ja die Abkürzung für $\sum_a \bar{f}_a f_a$; \bar{f}_a und f_a sind Vierervektoren) und daher invariant gegen Lorentz-Transformationen. (Aus ähnlichen Gründen ist auch J_0/ν^2 Lorentz-invariant; J_0/ν^2 ist nämlich bis auf eine universelle Konstante gleich dem Absolutquadrat des Viererpotentials der einfallenden Lichtwelle.) Wir wählen eine Lorentz-Transformation so, daß p_1 zu Null wird. Dabei transformieren sich alle auftretenden Größen entsprechend, insbesondere die Vierervektoren:

$$(p_1, i \frac{E_1}{c}); (p_2, i \frac{E_2}{c}); (\nu, i\nu); (\nu' e', i\nu'); (\gamma_a).$$

Die Größen im transformierten System kennzeichnen wir durch einen oberen Index 0. Indem wir die Invarianz von $f^2(p_1)$ und von J_0/ν^2 benutzen, schreiben wir auf Grund der Formel (35):

$$\frac{\nu^2}{J_0} \cdot f^2(p_1) = \frac{\nu^{02}}{J_0^0} \cdot f^{02}(0) = \frac{e^4}{2m^2 c^4} \left\{ \frac{\nu^{0'}}{\nu^0} + \frac{\nu^0}{\nu^{0'}} - \sin^2 \vartheta^0 \right\} \frac{E_1^0}{E_2^0} \cdot \bar{v}_{p_1^0} \gamma_4^0 v_{p_1^0} \cdot \bar{v}_{p_2^0} \gamma_4^0 v_{p_2^0}. \quad (36)$$

Die Ausdrücke $\bar{v}_{p_1^0} \gamma_4^0 v_{p_1^0}$ und $\bar{v}_{p_2^0} \gamma_4^0 v_{p_2^0}$ führen wir auf die Norm zurück mit Hilfe der Formel (20):

$$\bar{v}_{p_i^0} \gamma_4^0 v_{p_i^0} = \frac{E_{p_i^0}}{E_0} \bar{v}_{p_i^0} v_{p_i^0} = \frac{E_{p_i^0}}{E_0} \bar{v}_{p_i} v_{p_i} = \frac{E_{p_i^0}}{E_{p_i}} \cdot N. \quad (37)$$

Das gesuchte $f^2(p_1)$ ergibt sich also zu

$$\frac{\nu^2}{J_0} \cdot f^2(p_1) = \frac{e^4}{2m^2 c^4} \cdot \left\{ \frac{\nu^{0'}}{\nu^0} + \frac{\nu^0}{\nu^{0'}} - \sin^2 \vartheta^0 \right\} \frac{E_1^{02}}{E_1 E_2} \cdot N^2. \quad (38)$$

Die Größen ν^0 , $\nu^{0'}$, $\sin^2 \vartheta^0$ und E_1^0 sind gegeben durch:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\nu^0}{\nu} &= \frac{E_1}{E_0} D; & \frac{\nu^{0'}}{\nu'} &= \frac{E_1}{E_2} D'; & E_1^0 &= E_0; \\ \sin^2 \vartheta^0 &= \frac{2E_0}{E_1 D} \cdot \frac{E_0}{E_1 D'} (1 - \cos \vartheta) - \left(\frac{E_0}{E_1 D} \cdot \frac{E_0}{E_1 D'} (1 - \cos \vartheta) \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

D und D' sind die gleichen Abkürzungen, wie in (31).

Den Wert von $f^2(\mathbf{p}_1)$ nach (38) und von Δ_1, Δ_2 nach (31) setzen wir jetzt in die Formel (30) ein und erhalten:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4}{2m^2c^4} \int \left(\frac{v'}{v} \right)^3 \frac{E_0}{E_1 D} \cdot \frac{E_0}{E_1 D'} \cdot \left\{ \frac{v D}{v' D'} + \frac{v' D'}{v D} - \sin^2 \vartheta^0 \right\} a^2(\mathbf{p}_1) d\mathbf{p}_1. \quad (40)$$

Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der von Pauli¹⁾ hergeleiteten Streuformel für bewegte freie Elektronen. Was Pauli berechnet, entspricht in unserer Formel (40) der Strahlung einer einzelnen Komponente des Anfangszustandes (bei uns mit dem Gewicht $a^2 d\mathbf{p}$), mit dem Unterschied, daß diese Komponente bei uns Teil eines ruhenden Wellenpakets ist, während sie sich bei Pauli mit der zum Impuls \mathbf{p}_1 gehörigen Korpuskulargeschwindigkeit bewegt. Das hat zur Folge, daß sich die beiden Ergebnisse noch um Doppler-Faktoren (D, D') unterscheiden:

$$J_{0 \text{ Pauli}} = D \cdot J_0; \quad J_{\text{Pauli}} = D' \cdot J; \quad \text{also} \quad \left(\frac{J}{J_0} \right)_{\text{Pauli}} = \frac{D'}{D} \frac{J}{J_0}.$$

§ 7. Intensität der Streustrahlung des gebundenen Elektrons.

Die Intensität der Streustrahlung eines Pakets freier Elektronen, dessen Impulsverteilung durch die Gewichtsfunktion $a^2(\mathbf{p})$ gegeben ist, berechnet sich nach (40) zu

$$\frac{J}{J_0} = \int F(\mathbf{p}) \cdot a^2(\mathbf{p}) d\mathbf{p}. \quad (40a)$$

Die Bedeutung von $F(\mathbf{p})$ ist aus (40) ersichtlich. Wir setzen jetzt für $a^2(\mathbf{p})$ die Impulsverteilung eines Atomzustandes; (40a) gibt uns dann eine Näherungsformel für die Streustrahlung des betreffenden Atoms (Begründung § 4). Bei der weiteren Behandlung von (40a) nehmen wir an, daß $a^2(\mathbf{p})$ nur vom absoluten Betrag p des Impulses abhängt, also

$$a^2(\mathbf{p}) = a^2(p).$$

Für \mathbf{p} führen wir Polarkoordinaten p, Θ, Φ ein, so daß

$$d\mathbf{p} = p^2 dp \cdot d(\cos \Theta) d\Phi$$

wird. (40a) geht dann über in

$$\frac{J}{J_0} = \int a^2(p) \cdot 4\pi p^2 dp \cdot G(p) \quad (41)$$

mit

$$G(p) = \frac{1}{4\pi} \iint F(\mathbf{p}) d(\cos \Theta) d\Phi.$$

¹⁾ W. Pauli, *Helv. Phys. Acta* **6**, 279, 1933.

Die Normierungsbedingung (33) für den Anfangszustand geht über in

$$\int a^2(p) \cdot 4\pi p^2 dp = 1. \quad (42)$$

$G(p)$ läßt sich leicht exakt ausintegrieren. Man erhält:

$$\begin{aligned} \frac{G(p)}{e^4 (1 - \beta^2)^2 m^2 c^4 r^2} &= \frac{1}{2\beta} \cdot \log \left(\frac{1 + \beta}{1 - \beta} \cdot \frac{1 + \eta - \beta}{1 + \eta + \beta} \right) \cdot \frac{1}{\eta^5} \\ &\cdot [6A^2 - 2A\eta^2 \cos \vartheta + 6\eta(1 - \cos \vartheta) - \eta^2 \{(1 - \cos \vartheta)(1 - 3\cos \vartheta) \\ &\quad + \beta^2 \sin^2 \vartheta\} + \eta^3(1 - \cos \vartheta)(1 + 3\cos \vartheta)] \\ &- \frac{1}{2\beta} \cdot \log \left(\frac{1 + \eta + \beta}{1 + \eta - \beta} \right) \cdot \frac{6A \cos \vartheta}{\eta^3} - \left(\frac{1}{1 - \beta^2} + \frac{1}{(1 + \eta)^2 - \beta^2} \right) \\ &\cdot \frac{1}{\eta^4} [3A^2 + 2A\eta(1 - \cos \vartheta) - \frac{1}{2} \eta^2 \{(1 - \cos \vartheta)(1 - 3\cos \vartheta) + \beta^2 \sin^2 \vartheta\}] \\ &- \frac{1}{(1 + \eta)^2 - \beta^2} \cdot \frac{1}{\eta^3} [2A(1 - \cos \vartheta - \eta \cos \vartheta) \\ &\quad + \eta^2(1 - \cos \vartheta)(1 + 3\cos \vartheta) - \eta^3(3\cos^2 \vartheta - 1)] \\ &+ \left(\frac{1}{(1 - \beta^2)^2} - \frac{1 + \eta}{\{(1 + \eta)^2 - \beta^2\}^2} \right) \cdot \frac{A^2}{\eta^3} - \frac{1 + \eta}{\{(1 + \eta)^2 - \beta^2\}^2} \\ &\cdot \frac{1}{\eta^2} [2A(1 - \cos \vartheta - \eta \cos \vartheta) - \eta^2(1 - \cos \vartheta)(1 + 3\cos \vartheta) + \eta^3(3\cos^2 \vartheta - 1)] \\ &+ \frac{(1 + \eta)^2 + \beta^2}{\{(1 + \eta)^2 - \beta^2\}^2} \left[\frac{1}{2} (1 - \cos \vartheta)(1 - 3\cos \vartheta) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta^2}{2} \sin^2 \vartheta - \eta(1 - \cos \vartheta)(1 + 3\cos \vartheta) + \frac{1}{2} (2\cos^2 \vartheta - \sin^2 \vartheta) \cdot \eta^2 \right]. \quad (43) \end{aligned}$$

Hierin ist

$$\eta = \frac{h\nu}{E} (1 - \cos \vartheta), \quad A = \frac{E_0}{E} \cdot (1 - \cos \vartheta) \quad \text{und} \quad \beta = \frac{cp}{E} = \frac{v}{c}.$$

Der Ausdruck $G(p)$ ist eine Funktion von β^2 allein $\left(E = \frac{E_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \right)$.

Die Funktion $a^2(p)$ hat ein starkes Maximum in dem Impulsbereich, welcher auf der Bohrschen Bahn des betrachteten Atomzustandes möglich ist. Beim Grundzustand des wasserstoffähnlichen Atoms (Kreisbahn) ist dies eine scharfe Stelle, der $\beta = \frac{Ze^2}{hc} = \alpha$ entspricht. Gegenüber der Funktion $a^2(p)$ können wir $G(p)$ als langsam veränderlich betrachten; zur näherungsweisen Auswertung der Formel (41) ersetzen wir deshalb $G(p)$ durch $G(p_{\text{Bohr}})$ und erhalten:

$$\frac{J}{J_0} = G(p_{\text{Bohr}}). \quad (44)$$

Hierbei ist die Normierungsbedingung (42) benutzt. p_{Bohr} ist für Kreisbahnen genau definiert, bei anderen Zuständen wäre ein geeigneter mittlerer Impuls auf der Bohrschen Bahn zu nehmen.

In (44) nehmen wir noch eine Entwicklung nach Potenzen von β^2 vor. Für die ersten beiden Glieder dieser Entwicklung erhalten wir:

$$\begin{aligned} \frac{J}{J_0} = & \frac{e^4}{2 m^2 c^4 r^2} \left(\frac{v'}{v} \right)^3 \cdot \left[\frac{v'}{v} + \frac{v}{v'} - \sin^2 \vartheta + \frac{\beta^2}{6} \left\{ 8 \frac{v}{v'} (1 - \cos \vartheta) \right. \right. \\ & - 6 + 5 \sin^2 \vartheta + \frac{v'^2}{v} (14 + 3 \sin^2 \vartheta) - 4 \left(\frac{v'}{v} \right)^2 (3 \sin^2 \vartheta + 4 \cos \vartheta + 3) \\ & \left. \left. + 20 \left(\frac{v'}{v} \right)^3 \right\} \right]. \end{aligned} \quad (45)$$

§ 8. Über den Geltungsbereich der Streuformel. Vershobene und unverschobene Linie.

Für den Compton-Effekt am gebundenen Elektron haben wir eine Reihe von Formeln aufgestellt: (40a), (41), (44) und (45). Den Geltungsbereich dieser Formeln wollen wir der Reihe nach diskutieren.

Die Formel (40a) entsteht dadurch, daß wir das Atom durch ein Paket freier Elektronen ersetzen. Die wichtigste Veränderung, welche dadurch verursacht wird, ist das Verschwinden der unverschobenen Linie: während bei der exakten Behandlung ein Teil der Streustrahlung die Frequenz der Primärstrahlung aufweist, tritt bei der Streuung am Paket freier Elektronen nur eine verbreiterte verschobene Linie auf. [Die spektrale Verteilung läßt sich errechnen aus den Formeln (28) und (26)]. Aus den Betrachtungen am Ende des § 4 geht jedoch hervor¹⁾, daß $A = \sum_n [\mathfrak{A}_{an} e']^2 \cdot \frac{1}{v'}$ unabhängig davon ist, ob wir mit den Funktionen des freien oder des gebundenen Elektrons rechnen. Die Intensität der Streustrahlung nach (40a) ist bis auf eine universelle Konstante C gleich $v'^3 \cdot A$. Für die exakte Behandlung zerfällt A in zwei Teile $A = A_u + A_v$, entsprechend der verschobenen und der unverschobenen Linie. Die Intensität der unverschobenen Linie bzw. der verschobenen Linie ist gegeben durch

$$J_u = C \cdot v'^3 A_u, \quad J_v = C \cdot v'^3 A_v.$$

Für die nach (40a) berechnete Intensität J gilt:

$$J = C \cdot v'^3 A = J_v + \left(\frac{v'}{v} \right)^3 J_u.$$

¹⁾ Wir haben dies dort nicht näher ausgeführt; man kann sich aber leicht überlegen, daß die jetzige Behauptung mit den dortigen Auseinandersetzungen im Einklang ist. (Der zugesetzte Faktor $1/v'$ ist allerdings eine Näherung.)

Formel (40a) gibt uns die Intensität der verschobenen Linie also nur, wenn keine unverschobene Linie auftritt, d. h. $J_u = 0$. Dies ist der Fall, wenn die auf die Rückstoßelektronen übertragene Energie $h(\nu - \nu')$ von der Größenordnung der Ruheenergie des Elektrons oder noch größer ist.

J ist gleich der Summe der Intensitäten der verschobenen und der unverschobenen Linie, wenn $(\nu'/\nu)^3$ sich wenig von 1 unterscheidet. Auf jeden Fall aber läßt sich aus (40a) die Intensität der verschobenen Linie errechnen, indem man von J die mit $(\nu'/\nu)^3$ multiplizierte Intensität der unverschobenen Linie abzieht¹⁾. Die Intensität der unverschobenen Linie läßt sich berechnen; es wird wohl genügen, dabei die unrelativistische Schrödingersche Theorie zu benutzen.

Die Grundannahme der ganzen Rechnung, daß A von der Wahl der Eigenfunktionen (ob vom gebundenen oder freien Elektron) unabhängig ist (wenigstens angenähert), bleibt freilich problematisch²⁾, selbst wenn sie nach den Ausführungen des § 4 plausibel ist.

Das Verfahren von Casimir hat Aussicht auf Richtigkeit höchstens, wenn die übertragenen Energien groß sind gegen die Ruheenergie E_0 des Elektrons. Eine solche Beschränkung des Gültigkeitsbereichs ist bei unserem Verfahren nicht notwendig; wir müssen nur, wenn die übertragene Energie klein ist gegen die Ruheenergie, in der angegebenen Weise auf die unverschobene Linie Rücksicht nehmen. Wir wollen aber voraussetzen, daß die übertragene Energie groß ist gegen die Bindungsenergie ($\sim \alpha^2 E_0$); sonst wird nämlich die Deutung unserer Intensitätsformel sehr kompliziert, da wir dann nicht

$$J = J_u \cdot \left(\frac{\nu}{\nu'}\right)^3 + J_v$$

setzen dürfen, sondern die Breite der Compton-Linie des freien Elektronenpakets berücksichtigen müssen.

Die Voraussetzung, welche zu der Formel (41) führt, lautet:

$$a^2(\mathbf{p}) = a^2(p).$$

Dies ist gleichbedeutend mit der Isotropie des betrachteten Streumediums; denn selbst, wenn der Zustand des einzelnen Atoms in dem Medium nicht kugelsymmetrisch ist, so sind doch die verschiedenen Atome in dem isotropen Medium vollkommen unregelmäßig orientiert. Man überlegt sich

¹⁾ Ebenso müßte man noch eventuell auftretende Raman-Linien berücksichtigen, die in J mit dem Faktor $(\nu'/\nu_{\text{Raman}})^3$ behaftet sind. — ²⁾ Das Verfahren von Casimir ist in dieser Hinsicht ebenso problematisch.

leicht, daß man die im Durchschnitt pro Atom gestreute Strahlung exakt aus der Formel (41) erhält, wenn man

$$a^2(p) = \frac{1}{4\pi} \int a^2(p) d(\cos \Theta) d\Phi$$

setzt, worin jetzt $a^2(p)$ die Impulsverteilung in einem speziellen, irgendwie orientierten Atom bedeutet.

Die Gültigkeit der Formel (44), in welcher wir statt $G(p)$ den konstanten Wert $G(p_{\text{Bohr}})$ gesetzt haben, hängt davon ab, daß wirklich $G(p)$ gegenüber $a^2(p)$ langsam veränderlich ist. Dies ist durchaus nicht selbstverständlich, da $a^2(p)$ nicht, wie man das von den räumlichen Verteilungen gewohnt ist, exponentiell abfällt. Beim wasserstoffähnlichen Atom verhält sich $a^2(p)$ für große p wie $\sim p^{-8}$. Man kann aber leicht einsehen, daß $G(p)$ wirklich langsam veränderlich ist in dem Bereich von p , der etwas zur Ausstrahlung beiträgt. $G(p)$ verhält sich angenähert wie eine Konstante für $p < mc$; das ist der Impulsbereich, in dem für alle Atome der Impuls der Bohrschen Bahn der K -Schale enthalten ist. Außerhalb des Bohrschen Bahnimpulses nimmt $a^2(p)$ ab $\sim p^{-8}$, während $G(p)$ außerhalb mc wie p^{-2} verschwindet. Deshalb liefert wirklich diejenige Impulsstelle den Hauptbeitrag, an welcher $a^2(p)$ sein Maximum hat; dies ist aber $p = p_{\text{Bohr}}$.

Für hinreichend kleine β kann (44) bequemerweise durch (45) ersetzt werden.

Bemerkenswert ist, daß sich für den Grundzustand eines wasserstoffähnlichen Atoms die Formel (45) unmittelbar durch Entwicklung der Formel (41) nach Potenzen von $\beta^2 = \alpha^2$ ergibt; die vereinfachenden Annahmen, welche zu der Formel (44) führten, sind für die beiden ersten Glieder der Entwicklung nach β^2 exakt erfüllt.

§ 9. Streuung für harte Primärstrahlung und kleine Streuwinkel.

Vergleich mit der Formel von Casimir.

Unsere Streuformeln (44) und (45) wenden wir jetzt auf den Grenzfall an, welcher den Arbeiten von Pauli und Casimir (l. c.) zugrunde liegt; dieser „Lim L “, wie ihn Pauli nennt, besteht darin, daß $h\nu \rightarrow \infty$, $\vartheta \rightarrow 0$ strebt, jedoch so, daß ν'/ν einem festen Grenzwert < 1 zustrebt. Da

$$\frac{\nu}{\nu'} = 1 + \eta \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

ist, muß auch η einen festen Grenzwert besitzen.

Um unseren Grenzübergang durchzuführen, haben wir in (43) für ϑ und

für $A = \frac{E_0}{E} (1 - \cos \vartheta)$ Null einzusetzen. Ebenso haben wir mit Formel (43) zu verfahren. Daraus ergeben sich die Gleichungen:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4}{2 m^2 c^4 r^2} (1 - \beta^2) \left[\frac{2}{(1 + \eta)^2 - \beta^2} - \frac{2 \eta (1 + \eta)}{\{(1 + \eta)^2 - \beta^2\}^2} + \eta^2 \frac{(1 + \eta)^2 + \frac{\beta^2}{3}}{\{(1 + \eta)^2 - \beta^2\}^3} \right]. \quad (46)$$

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4 \cdot \left(\frac{v'}{v}\right)^3}{2 m^2 c^4 r^2} \left[\left(\frac{v'}{v} + \frac{v}{v'}\right) + \frac{\beta^2}{3} \left(-3 + 7 \frac{v'}{v} - 14 \left(\frac{v'}{v}\right)^2 + 10 \left(\frac{v'}{v}\right)^3\right) \right]. \quad (47)$$

Die Streuformel, welche Casimir auf Grund seines Verfahrens berechnet, ist davon gänzlich verschieden. Sie lautet:

$$\frac{J}{J_0} = \frac{e^4 \left(\frac{v'}{v}\right)^3}{2 m^2 c^4 r^2} \left(\frac{v'}{v} + \frac{v}{v'}\right) \left[1 + \frac{\beta^2}{2} + \frac{25}{24} \beta^4 + \frac{\beta^5}{\pi} \log \frac{h v}{m c^2} + \dots \right]. \quad (48)$$

Der wesentliche Unterschied zwischen (46) und (48) besteht darin, daß (46) für sehr große v/v' (d. h. wenn fast die ganze Energie des einfallenden Lichtquants auf das Elektron übertragen wird), in die Klein-Nishina-Formel übergeht, während (48) für hinreichend große $h v$ beliebig weit von dieser abweicht (wegen des logarithmischen Gliedes).

Das Auftreten des logarithmischen Gliedes ist, wie Casimir bemerkt, „auf den ersten Anblick befremdend“. In der Tat hat dieses Glied seinen Ursprung in der gewaltsamen Abänderung der Energienenner, entsprechend der im Casimirschen Verfahren enthaltenen Verletzung des Energiesatzes, welche wir ja in § 4 eingehend besprochen haben. Es besteht deshalb kaum ein hinreichender Grund zu der Annahme, daß ein derartiges logarithmisches Glied auch in einer exakten Streuformel auftreten wird.

Man stellt leicht fest, daß die Abweichungen von der Klein-Nishina-Formel nach Casimir und nach unserer Rechnung verschiedenes Vorzeichen haben. Nach Casimir ist die Streustrahlung des gebundenen Elektrons im $\text{Lim } L$ größer, als die Klein-Nishina-Formel angibt, wie man der Formel (48) ohne weiteres ansieht. Das umgekehrte Verhalten zeigt bei etwas näherer Betrachtung die Formel (47) (durch welche für nicht zu große β^2 die genauere Formel (46) ersetzt werden kann). Der Ausdruck $-3 + 7(v'/v) - 14(v'/v)^2 + 10(v'/v)^3$, der für die Abweichung von der Klein-Nishina-Formel maßgebend ist, hat nämlich immer negatives Vor-

zeichnen für $0 \leq v'/v < 1$. (Andere Werte kann ja v'/v nicht annehmen.) Dieses negative Vorzeichen der Abweichung tritt aber nur im Lim L auf, d. h. wenn der Streuwinkel sehr klein und trotzdem v'/v merklich kleiner als 1 ist. Anderenfalls ist die Abweichung von der Klein-Nishina-Formel immer positiv; dies ist aus (45) ersichtlich. Die dort auftretende Korrektur läßt sich in zwei Summanden zerspalten, von denen der eine immer positiv, der andere immer negativ ist, und der eine für $\vartheta = 0$, der andere für $v'/v = 1$ verschwindet:

$$\begin{aligned} & 8 \frac{v}{v'} (1 - \cos \vartheta) - 6 + 5 \sin^2 \vartheta + \frac{v'}{v} (14 + 3 \sin^2 \vartheta) \\ & - 4 \left(\frac{v'}{v} \right)^2 (3 \sin^2 \vartheta + 4 \cos \vartheta + 3) + 20 \left(\frac{v'}{v} \right)^3 \\ & = \left[8 (1 - \cos \vartheta) \left(\frac{v}{v'} + 2 \frac{v'}{v} \right) + \sin^2 \vartheta \left(5 + 3 \frac{v'}{v} - 12 \left(\frac{v'}{v} \right)^2 \right) \right] \\ & - 2 \left(1 - \frac{v'}{v} \right) \left(3 - 4 \frac{v'}{v} + 10 \left(\frac{v'}{v} \right)^2 \right). \end{aligned}$$

Die Anwendung unserer Formeln auf die Streustrahlung und den Absorptionskoeffizienten von Atomen mit mehr Elektronen werden wir unter Umständen in einer zweiten Arbeit behandeln.

Zum Schluß möchte ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Geh. Rat Sommerfeld, für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine fördernde Teilnahme an ihrer Durchführung herzlich danken. Ferner danke ich ihm und Herrn Dr. Maue für wertvolle Ratschläge bei der Durchsicht des Manuskripts.

Ramanfrequenzen des Natriumnitrats in verschiedenen Zuständen.

Von **I. Ramakrishna Rao**, Andhra University, Waltair.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1934.)

Es zeigt sich, daß die Ramanfrequenzen des Natriumnitrats, die im kristallinen Zustand bei 726, 1071, 1389 und 1670 cm^{-1} liegen, sich in der Lösung nach 721, 1049, 1361 und 1683 cm^{-1} verschieben, während die inaktive Frequenz der Schmelze bei 1053 cm^{-1} liegt. Die Linien der Lösung sind diffuser, und zwar für die verschiedenen Linien in verschiedenem Maße. Die inaktive Frequenz der Lösung ändert sich etwas mit der Temperatur; die Linie wird dabei auch diffuser. Für den kristallinen Zustand läßt sich eine derartige Änderung nicht nachweisen. Alle diese Erscheinungen lassen sich durch eine Veränderung der relativen Lage des Stickstoffs zu den Sauerstoffatomen im NO_3 -Ion deuten. Die die erregenden Linien begleitende Streuung wird auf die starke Anisotropie dieses Ions zurückgeführt.

1. Einleitung. Die Raman-Frequenzen des Natriumnitrats im kristallinen und gelösten Zustand sind schon von einer großen Zahl von Forschern¹⁾ untersucht worden, die eine Verschiebung der Frequenzen beim Übergang von dem einen Zustand zum anderen festgestellt haben. Um zu einer endgültigen Anschauung über die Änderungen der Molekülstruktur bei Zustandsänderungen zu gelangen, habe ich außerdem die Frequenzen von Schmelze und von Kristall und Lösung bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

2. Versuchsanordnung. Zur Aufnahme des Raman-Spektrums von kristallinischem NaNO_3 wurde die von Krishnamurti²⁾ angegebene Versuchsanordnung benutzt. Zur Untersuchung der Lösung mit gefilterter Strahlung diente die verbesserte, früher in dieser Zeitschrift beschriebene Form des Apparats³⁾.

Zur Untersuchung der Substanz im geschmolzenen Zustande mußte jedoch eine neue Anordnung gefunden werden. In Fig. 1 ist die allgemeine Anordnung der verschiedenen Teile angedeutet. Die zu untersuchende Substanz befindet sich in einem Quarzrohr T_1 , um welches ein Chromnickeldraht gewunden ist; durch einen passenden Strom bringt man die Substanz zum Schmelzen. Das Rohr T_1 ist von einem zweiten Quarzrohr T_2 umgeben, das als Mantel dient, um die direkte Abkühlung von T_1 durch

¹⁾ Die Literatur findet sich zusammengestellt bei K. W. F. Kohlrausch, Smekal-Raman-Effekt, S. 344. Berlin, Jul. Springer. — ²⁾ P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **5**, 1, 1930. — ³⁾ I. Ramakrishna Rao u. C. Sambasiva Rao, ZS. f. Phys. **88**, 129, 1934.

die Außenluft zu verhindern. Die Heraeus'sche Quarz-Quecksilberlampe Q , die sowohl vertikal wie horizontal betrieben werden kann, wird vertikal so dicht wie möglich an T_2 herangebracht; ihr Licht wird von den zylindrischen Spiegeln M_1 und M_2 in das Rohr zurückgeworfen. Das durch die Schmelze in T_1 vertikal gestreute Licht wird durch den über T_1 befindlichen Spiegel M_3 in den Kollimator des Spektrographen geworfen und vermittelst der Linse L auf den Spalt S abgebildet.

3. *Schwingungsarten im Natriumnitrat.* Röntgenographische Untersuchungen haben ergeben, daß Natriumnitrat derselben Kristallgruppe angehört wie Calcit. Die Natriumatome sind symmetrisch um die Nitrationen angeordnet, so daß kein bestimmtes Natriumatom einer herausgegriffenen Nitratgruppe zugeordnet werden kann. In diesen letzteren liegen die drei Sauerstoffe und der Stickstoff nicht in derselben Ebene, sondern der Stickstoff liegt etwas über der Ebene der drei Sauerstoffatome. Die Schwingungen eines solchen Systems können in zwei Klassen geteilt werden, die inneren Schwingungen, die durch die gegenseitige Bewegung der Atome innerhalb jeder einzelnen Gruppe entstehen, wie z. B. die Schwingungen der Sauerstoffe und des Stickstoffs in der Nitratgruppe, und die äußeren Schwingungen, die der relativen Bewegung einer solchen Gruppe gegenüber einer anderen entsprechen.

Die im Natriumnitratkristall möglichen äußeren Schwingungen sind die der Natriumatome gegen die Nitratgruppe. Bisher kennt man aber keine Raman-Frequenz, zu der Metallionen beitragen. Daher ist die einzige weitere äußere Schwingung, die möglich ist, die der Nitratgruppe im Ionengitter des Kristalls. Vielleicht verursachen diese Schwingungen die kleinen Raman-Frequenzen von 95 cm^{-1} und 183 cm^{-1} , die Krishna-murti¹⁾ für Natriumnitratkristalle gefunden hat. Da sie im Raman-Spektrum der Lösungen dieses Salzes vollständig fehlen, scheint diese Zuordnung der beiden Frequenzen ganz einleuchtend.

Betrachten wir jetzt die inneren Schwingungen, so können die Natriumatome, da sie einfach sind, nicht die Ursache sein. Daher müssen sämt-

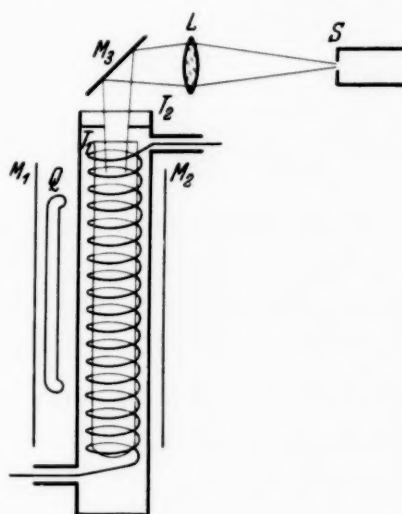


Fig. 1.

¹⁾ P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. 5, 1, 1930.

liche Frequenzen, die für diesen Stoff gefunden werden, den Schwingungen innerhalb der Nitratgruppe zugeschrieben werden. Nielsen¹⁾ hat die möglichen Schwingungen einer solchen Gruppe diskutiert. Dies System ist imstande, vier Frequenzen auszusenden. Da sämtliche Atome der Nitratgruppe sehr nahe in einer Ebene liegen, wird die vierte Frequenz zu schwach, um beobachtet zu werden. Die Form der übrigen Schwingungen ist in der folgenden Fig. 2 gegeben.

ω_1 entspricht Schwingungen, bei denen der zentrale Stickstoff in Ruhe bleibt und die Sauerstoffatome längs der Richtung ihrer chemischen Bindung an den Stickstoff schwingen. Dies bringt keine Änderung des



Fig. 2. Schwingungen der NO_3 -Gruppe.

elektrischen Momentes mit sich und die Frequenz tritt daher nicht in Ultrarotabsorption auf. Dagegen ist die Linie im Raman-Spektrum sehr stark. ω_2 entspricht Schwingungen der Sauerstoffe und des Stickstoffs

senkrecht zu der Ebene, in der sie liegen, d. h. längs der Symmetrieachse. Die dritte Schwingung ω_3 stammt von der Bewegung dieser Atome in ihrer Ebene und senkrecht zur Symmetrieachse, wie die Figur zeigt. Da die letzteren beiden Schwingungen eine Änderung des elektrischen Momentes der Gruppe mit sich bringen, erscheinen sie in Ultrarotabsorption.

4. *Raman-Frequenzen des Natriumnitrats in verschiedenen Zuständen.* Um zu sehen, wie diese Schwingungen sich unter verschiedenen Bedingungen ändern, wurde das Raman-Spektrum von Natriumnitrat in verschiedenen Zuständen bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Zunächst wurde das Spektrum des Kristalls mit dem von Krishnamurti beschriebenen Apparat aufgenommen. Da diese Substanz nur als Pulver zur Verfügung steht, waren wir auf die genannte Methode angewiesen.

Neben diesem Spektrum wurde das des geschmolzenen Natriumnitrats unter Verwendung einer Hartmannschen Blende aufgenommen.

Das dritte Spektrum mit Natriumnitrat in Lösung wurde neben diesen beiden mit derselben Blende aufgenommen. Da die Frequenzänderungen sehr klein sind, von der Größenordnung des Fehlers, der für die Messung der Wellenlängen möglich erscheint, mußte diese Vergleichsmethode der Spektren verwendet werden, da sonst möglicherweise die Unterschiede übersehen werden konnten.

¹⁾ H. H. Nielsen, Phys. Rev. **32**, 773, 1928.

Die so aufgenommenen Spektren haben zwei hervorstechende Eigenschaften. 1. Es tritt eine deutliche Verschiebung der Linie vom kristallinen Zustand zur Schmelze und von dieser zur Lösung auf. Während die Verschiebung zwischen Kristall und Schmelze beträchtlich ist, fallen die Linien für Schmelze und Lösung sehr dicht an dieselbe Stelle. Die mit einem Mikrometer ausgemessenen Frequenzen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 1.

Ramanfrequenzen des Natriumnitrats in cm^{-1} .

Zustand der Substanz	ω_1	ω_2	ω_3	ω_4
Kristall	1071	726	1389 (scharf)	1670
Schmelze	1053	—	—	—
Lösung	1049	721	1361 (sehr diffus)	1683

ω_1 und ω_2 , die als schwache Linien erscheinen, sind in dem mit der Schmelze aufgenommenen Bilde vollständig von dem breiten kontinuierlichen Spektrum verdeckt, das hier auftritt. Sie sind daher in dieser Tabelle nicht gegeben.

2. Es fällt auf, daß, während die Linien für den Kristall sehr scharf sind, sie für die beiden anderen Zustände verhältnismäßig breit werden.

Fig. 3. Mikrophotometerkurven der NO_3 -Linie im Kristall und in der Lösung.

Die Änderung von Frequenz und Schärfe der Raman-Linie $\delta\nu = 1049 \text{ cm}^{-1}$ beim Übergang vom kristallinen Zustand zur Lösung geht deutlich aus den in Fig. 3 gegebenen Mikrophotometerkurven hervor.

Die Aufnahme ist 49fach vergrößert. Die Kurve mit dem größeren Ausschlag entspricht der Lösung, die andere dem Kristall. Die beiden Kurven sind aufgenommen, während die Stellung der Platte mit den Spektren im Plattenhalter des Photometers nicht verändert wurde. Nach der Aufnahme des Spektrums der Lösung wurde der Plattenhalter ohne Störung der übrigen Photometerteile so verschoben, daß das Spektrum des Kristalls vor den Spalt gelangte, und dann das Photometer rückwärts gedreht. Auf die Art geben die beiden Kurven genau die relativen Lagen

der beiden Linien. Beide Hauptmerkmale der Spektren werden durch diese Kurven sehr deutlich wiedergegeben. Die Linie des Kristalls ist schärfer und liegt an einer anderen Stelle, als die der Lösung.

Für das Spektrum der Schmelze konnte keine Mikrometerkurve aufgenommen werden, weil das kontinuierliche Spektrum so stark war, daß die ihm entsprechende Schwärzung fast das Maximum erreichte.

Die Schärfenänderung der Linien vom Kristall zur Lösung ist nicht dieselbe für die drei Frequenzen. ω_3 , die als schwache scharfe Linie für



Fig. 4. Änderung der Linienstruktur vom Kristall zur Lösung.
Die Strukturänderung ist sehr deutlich.

den Kristall erscheint, wird für die Lösung zu einer diffusen Bande. Fig. 4 zeigt deutlich den Unterschied zwischen beiden.

Eine weitere Eigentümlichkeit des Lösungsspektrums ist das Auftreten einer vierten Frequenz von etwa 1683 cm^{-1} , die bisher von niemand beobachtet worden ist, da diese von der Linie 4358 des Quecksilberbogens erregte Linie an dieselbe Stelle fällt, wie die von 4047 erregte Wasserbande, und wenn sie von 4047 erregt wird, fällt sie in unmittelbare Nähe der Linie 4358, die sie vollständig überdeckt. Man findet sie nur in einem mit einem Filter aufgenommenen Spektrum, bei dem die Linie 4047 absorbiert ist, so daß nur die Raman-Linien erscheinen, die von 4358 erregt werden. Diese Linie ist deutlich in Fig. 4 zu sehen. Die entsprechende Linie für den Kristall ist entweder zu schwach, um gefunden zu werden, oder fehlt dort vollständig.

Um zu sehen, wie Temperaturänderungen die inaktive Frequenz der Nitratgruppe beeinflussen, wurden Raman-Spektren des Kristallpulvers bei 40 und 300°C aufgenommen. Die beiden Spektren wurden mit Hilfe einer

Hartmannschen Blende nebeneinander aufgenommen, und die Mikrophotometerkurven der beiden zeigen keine merkliche Linienverschiebung für den Kristall beim Übergang zu höherer Temperatur. Jedoch wurde eine Frequenzänderung für die Lösung bei Veränderung der Temperatur



Fig. 5. Mikrophotometerkurven der Linie 1049 cm^{-1} bei 40° C und 100° C . Die Frequenzverschiebung ist verhältnismäßig klein, die Linie wird aber bei der höheren Temperatur beträchtlich breiter.

beobachtet. Fig. 5 stellt die Mikrophotometerkurven der Linie 1049 cm^{-1} einer Natriumnitratlösung bei 40 und 100° C dar.

Es folgt eine Zusammenfassung der aufgezählten Ergebnisse:

1. Die inaktive Raman-Linie des NO_3 -Ions nimmt von 1071 im Kristall zu 1053 in der Schmelze, und von dort zu 1049 in der Lösung ab.
2. Während im Kristall die Linie scharf ist, ist sie in den beiden anderen Zuständen breit.
3. Die Unschärfe ist für verschiedene Linien verschieden, die entsprechenden Linien für den Kristall sind dabei alle gleich scharf.
4. Temperaturänderung der Kristalle verursacht keine Frequenzänderung.
5. Die Linie 1049 der Lösung wird bei 100° C etwas diffuser als bei 40° C und ihr Maximum ist ein wenig nach kleineren $\delta\nu$ -Werten verschoben.

5. *Erklärung dieser Änderungen.* Im kristallinen Zustand ist jede Nitratgruppe von einer Anzahl positiver Kationen umgeben, die ein elektrostatisches Feld tragen. Da sich die Kationen in festen Lagen befinden, so liegt auch das elektrostatische Feld fest. Dieses Feld verursacht eine geringe Veränderung der relativen Lagen der Stickstoff- und Sauerstoffatome gegenüber der Lage, die sie ohne ein derartiges Feld einnehmen würden, d. h. wenn die NO_3 -Ionen frei wären. Beim Schmelzen des Kristalles werden sowohl Kationen wie Anionen frei, so daß sie sich in beliebiger Richtung bewegen können; infolgedessen ändert sich die Lage des Feldes unaufhörlich gegenüber der Ebene der drei Sauerstoffatome. Auf diese Art wird das Stickstoffatom in einigen Fällen ebensoweit von

der Ebene der Sauerstoffatome fort, wie zu ihr hin verschoben. Die mittlere Lage des Stickstoffs ist also fast dieselbe, wie im freien Ion.

Da der relative Abstand des Stickstoffs von der Ebene der Sauerstoffatome im Kristall und in der Schmelze verschieden ist, sind die von diesem Abstand abhängigen Raman-Frequenzen ebenfalls verschieden. Dieselbe Erklärung kann auch auf die Lösung ausgedehnt werden, in der die Ionen noch zufälliger verteilt sind als in der Schmelze.

Der geringe Frequenzunterschied zwischen Schmelze und Lösung kann folgendermaßen erklärt werden. In der Lösung gestattet die große Dielektrizitätskonstante des Wassers den Kationen und Anionen getrennt zu bleiben. Das ist in der Schmelze unmöglich. Daher kann jedes Nitration von einer Anzahl Kationen umgeben sein, natürlich weniger als im kristallinen Zustand, deren resultierendes elektrostatisches Feld den Stickstoff etwas aus der Ebene der Sauerstoffatome verschiebt; die Verschiebung ist aber nicht so groß wie im Kristall. Daher liegt die Frequenz der Schmelze in der Mitte zwischen der des Kristalls und der Lösung.

Die Unschärfe der Linien für Schmelze und Lösung rührt höchst wahrscheinlich daher, daß für verschiedene Ionen die Stickstofflinie gegenüber ihrer Lage in den freien Ionen etwas verschieden verschoben ist. Da die Resultierende des elektrostatischen Feldes vom Zufall abhängig ist, ist in einigen Ionen das Stickstoffatom von der Ebene der Sauerstoffatome fort verschoben, während es in anderen auf die Ebene zu verschoben ist und in vielen Ionen das Stickstoffatom seine mittlere Lage behält. Daher werden die Frequenzen für verschiedene Ionen etwas verschieden, was als Unschärfe der Linie in Erscheinung tritt; das kommt für den kristallinen Zustand nicht vor.

Die verstärkte Unschärfe der Linie 1049 der Lösung bei 100° C gegenüber der bei 40° C mag daher kommen, daß die die NO_3 -Gruppe umgebenden Kationen hier etwas größere Geschwindigkeiten haben, so daß die Streuung der mittleren Lagen der Stickstoffatome relativ zu den Sauerstoffatomen dort größer ist.

Eine Erscheinung bleibt jedoch unerklärt, nämlich der Schärfenunterschied der verschiedenen Linien für den gelösten Zustand. Während die Linien 721 und 1049 cm^{-1} verhältnismäßig scharf sind, ist die Linie 1361 cm^{-1} sehr diffus. Der einzige Unterschied in der Art der erregenden Schwingungen ist der, daß die beiden ersten Linien von symmetrischen Schwingungen der Atome in der Nitratgruppe stammen, während die letztere von asymmetrischen Schwingungen stammt, wie aus Fig. 2 hervor-

geht. Es sieht daher so aus, als ob die asymmetrischen Schwingungen innerhalb des Moleküls eine größere Unschärfe der Linien ergeben können.

Ein weiteres Beispiel für derartige Schwingungen bietet die zwischen 3700 und 3200 cm^{-1} liegende Wasserbande. Auch diese hat ihren Ursprung in den asymmetrischen Schwingungen der beiden Wasserstoffatome gegen das Sauerstoffatom. Ehe jedoch etwas Endgültiges über die Erklärung der Unschärfe dieser Linien gesagt werden kann, sind noch weitere Untersuchungen notwendig.

6. *Anisotropie des Nitrations.* Unter allen gelösten Elektrolyten, deren Raman-Spektren bisher untersucht worden sind, liefern Salpetersäure und die Nitrate eine erhebliche Verbreiterung der erregenden Quecksilberbogenlinien. Auch viele andere Substanzen, wie z. B. Benzol, zeigen diese Erscheinung. Nach der Untersuchung einer Reihe von verschiedenen Substanzkategorien gelangten Raman und Krishnan¹⁾ zu der Verallgemeinerung, daß diese Verbreiterung für alle diejenigen Substanzen charakteristisch ist, die stark optisch anisotrop sind. Sie erklärten diese Verbreiterung einfach als den unaufgelösten *P*- und *R*-Zweig der reinen Rotationslinien der Moleküle. Auf Grund theoretischer Überlegungen gelangte auch Manneback²⁾ zu dem quantitativen Schluß, daß die Verbreiterung, jedenfalls im Falle der zweiatomigen Moleküle, mit dem Quadrat der Anisotropie zunimmt.

Hält man diese Erklärung für die Verbreiterung auch im Falle des Nitrations für anwendbar, so muß man aus der starken Verbreiterung der unverschobenen Quecksilberlinien in dem von dieser Substanz gestreuten Licht schließen, daß dies Ion sehr stark anisotrop ist. Das ist nur dann möglich, wenn man annimmt, daß das Stickstoffatom der Ebene der drei Sauerstoffatome sehr nahe liegt. Das hat aber gerade Nielsen annehmen müssen, um die Schwingungsfrequenzen dieses Moleküls zu erklären.

¹⁾ C. V. Raman u. K. S. Krishnan, *Nature* **122**, 278, 882, 1928; *Proc. Roy. Soc. London (A)* **122**, 23, 1929. — ²⁾ C. Manneback, *ZS. f. Phys.* **62**, 224, 1930; **65**, 574, 1930.

Struktur und Polarisation der Ramanbanden des Wassers.

Von **I. Ramakrishna Rao**, Andhra University, Waltair.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1934.)

Es wird gezeigt, daß die Streifenstruktur der mit dem Hilgerschen E_1 -Quarzspektrographen aufgenommenen Ramanbanden des Wassers nur vorgetäuscht sind und durch Interferenzeffekte an den Quarzteilen des Instruments entstehen. Ähnliche anomale Effekte fanden sich bei der Untersuchung der Polarisation der Wasserbanden mit dem E_2 -Quarzspektrographen. Es hat sich daher als ratsam erwiesen, polarisiertes Licht nicht mit Quarzspektrographen zu untersuchen.

Wasser, dessen physikalische und chemische Eigenschaften von denen anderer Flüssigkeiten so vollständig verschieden sind, bildet auch bezüglich des von ihm gestreuten Lichtes eine Ausnahme. Während die meisten Flüssigkeiten scharfe und wohl definierte Raman-Linien liefern, ergibt dieser Stoff eine breite diffuse Bande, die sich fast von 3200 bis 3700 cm^{-1} erstreckt. Die vorliegende Untersuchung wurde in Angriff genommen, um festzustellen, ob diese Breite und Unschärfe auf eine unaufgelöste Feinstruktur der Bande zurückzuführen ist. Dazu wurde die Raman-Bande des Wassers unter verschiedenen Bedingungen mit Spektrographen geringer Auflösung untersucht. Die Bande zeigte in keinem Falle irgendeine Feinstruktur. Sie erschien immer kontinuierlich mit drei deutlichen, allmählich ineinander übergehenden Maxima.

Bolla¹⁾ hat angegeben, daß in dem mit einem im Ultraviolett stark auflösenden Hilgerschen E_1 -Quarzspektrographen aufgenommenen Raman-Spektrum des Wassers die durch die Quecksilber-Resonanzlinie 2537 erregte Bande Feinstruktur zeigt. Die in der Zuschrift wiedergegebene Mikrophotometerkurve wies elf deutlich aufgelöste Banden auf. Diese Komponenten hatten gleichen Abstand und der Unterschied der Wellenzahlen zwischen zwei aufeinander folgenden Gliedern betrug 50 cm^{-1} . Das war ein überraschendes Ergebnis.

In einer späteren Zuschrift an Nature²⁾ gibt er an, daß diese Entdeckung möglicherweise auf Interferenzeffekte im Quarzspektrographen zurückzuführen sei und keine wirkliche Feinstruktur bedeute. Um festzustellen, wieweit diese Struktur reell ist, habe ich die Untersuchung von Bolla

¹⁾ G. Bolla, Nature **128**, 546, 1931. — ²⁾ G. Bolla, ebenda **129**, 60, 1932.

wiederholt. Um die Struktur der Raman-Bande zu untersuchen, muß sie durch eine Linie erregt werden, die in ihrer Nähe keine anderen Linien hat, damit keine durch sie erregten Banden sich der zu untersuchenden überlagern. Auch muß die Bande selbst in einem Gebiet des Spektrums liegen, das keinerlei, auch keine schwachen Quecksilberlinien enthält. Die Linie 2537, durch die Bolla die Bande anregte, wird von zwei ihr sehr nahe liegenden anderen Linien begleitet. Daher ist seine Bande nicht rein, sondern ist durch Überlagerung der von den drei Linien angeregten Banden gebildet.

Die einzige Quecksilberlinie, die einzeln liegt, und für die sich die erregte Wasserbande in einem Gebiet des Spektrums befindet, das vollkommen frei von Linien ist, ist die Linie 2894 Å. Die durch diese Linie angeregte

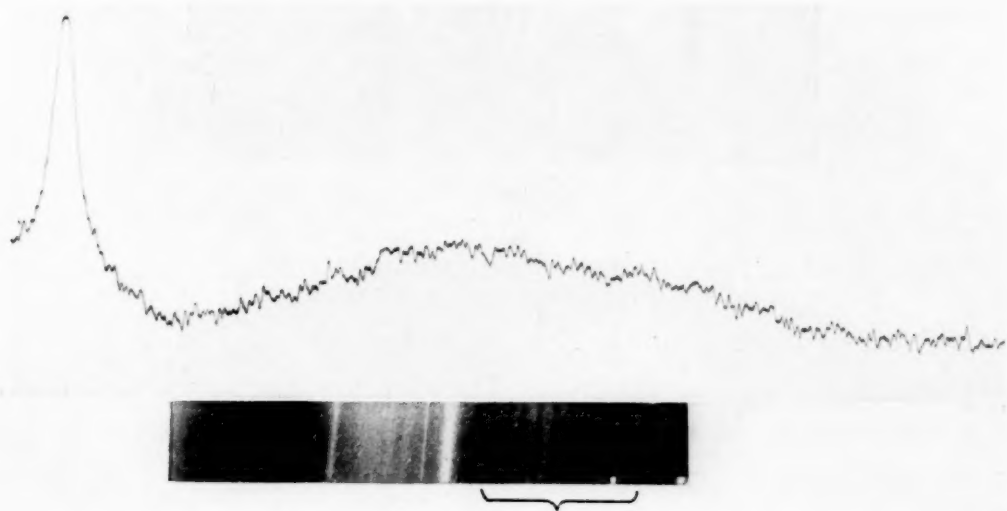


Fig. 1.

Raman-Bande des Wassers erstreckt sich von 3176 bis 3236 Å, mit einem Wellenzahlenbereich von 584 cm^{-1} . Diese Bande wurde als brauchbarste zur Untersuchung der Feinstruktur ausgewählt.

Wegen des starken Auflösungsvermögens des E_1 -Quarzspektrographen mußte ungefähr 35 Stunden belichtet werden. Während dieser Zeit wurde die Temperatur des Wassers innerhalb der Grenzen $\pm 1^\circ$ auf 30° konstant gehalten. Fig. 1 zeigt die Bande mit ihrer Mikrophotometerkurve darüber. Die Bande ist durch eine Klammer bezeichnet. Die Feinstruktur der Bande tritt sehr klar hervor. Sie scheint aus elf deutlich voneinander getrennten Gliedern zu bestehen. Dies wurde daher für einen eindeutigen Beweis für ihre Feinstruktur angesehen. Was in dem Spektrum links von dieser Bande als Lichtfleck erscheint, ist die von der Quecksilberbogenlinie 2967

angeregte Wasserbande. Ihre Struktur ist, wenn auch schwach sichtbar, lange nicht so deutlich wie in unserer Bande.

Um nun festzustellen, ob diese Struktur wirklich reell ist, wurde mit demselben Spektrographen das Spektrum des Kohlebogens aufgenommen und als unterstes Spektrum in Fig. 2 wiedergegeben. Es erscheint kontinuierlich ohne Struktur. Setzt man aber zwischen Lichtquelle und Spektrographen ein Nicolsches Prisma und schickt auf die Art polarisiertes Licht hinein, so zeigt sich, daß das gesamte Spektrum von einer großen Zahl von Interferenzbanden gleichen Abstandes durchzogen wird, wobei der Abstand zwischen zwei benachbarten Banden von derselben Größenordnung ist, wie der oben beschriebene der Raman-Banden. Das mittlere Spektrum der Fig. 2

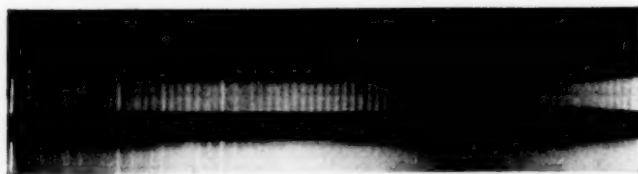


Fig. 2.

gibt einen Teil des so erhaltenen Interferenzbandensystems wieder. Man sieht auf ihm deutlich die große Zahl einzelner Banden. Dies war ein überraschendes Ergebnis, das deutlich dafür sprach, daß die für die Wasserbande beobachtete Struktur nicht reell ist. Das oberste Spektrum der Fig. 2 stammt von einem Kupferbogen zur Bestimmung der Wellenlängen. Um dies Ergebnis zu stützen, wurde auch ein Raman-Spektrum des Wassers mit dem E_2 -Spektrographen aufgenommen, dessen Auflösungsvermögen jedoch viel geringer ist. Die entstehenden Banden zeigten keinerlei Struktur. Das Fehlen jeglicher Struktur kann nun entweder an mangelnder Auflösung der Banden durch den Spektrographen oder daran liegen, daß die Bande gar keine Struktur hat.

Mit dem E_1 -Quarzspektrographen erhält man mit polarisiertem Licht eine Reihe von Interferenzbanden. Ist also die Raman-Bande des Wassers polarisiert, so kann man die Struktur dadurch erklären, daß es sich nur um eine Interferenzerscheinung an den Quarzteilen des Spektrographen handelt. Um dies zu untersuchen, wurden die beiden Komponenten des gestreuten Lichtes mit vertikaler bzw. horizontaler Schwingungsrichtung mit dem E_2 -Quarzspektrographen aufgenommen. Zur Untersuchung der Polarisation aller Banden im Sichtbaren und Ultraviolett wurde ein Doppelbildprisma aus Quarz benutzt.

Die Anordnung war die folgende: Das Licht eines Quecksilberbogens fiel direkt auf das in einem Quarzrohr enthaltene Wasser. Zur Abblendung allen äußeren Lichtes wurde eine kreisförmige Blende benutzt. Das gestreute Licht wurde vermittelt einer Linse auf den Spalt des Spektrographen gesammelt. Zwischen Linse und Spalt befand sich ein Doppelbildprisma, dessen Schwingungsrichtungen horizontal und vertikal standen. Der Abstand des Prismas von dem Spalt war so bemessen, daß die beiden Kreisbilder der Blende, die sich auf dem Spalt senkrecht übereinander befanden, gerade voneinander getrennt waren. Man sah so im Spektrographen zwei dicht übereinander liegende Spektren. Die Schwingungsrichtung des einen war horizontal, die des anderen vertikal, wie eine Analyse mit einem Nicolschen



Fig. 3.

Prisma ergab. Aber keines der beiden Spektren war vollständig polarisiert, obgleich das Doppelbildprisma die beiden Komponenten vollständig trennte. Dies wurde als Hinweis darauf aufgefaßt, daß auch dieses Instrument irgendwelche Polarisationseffekte hat. Fig. 3 gibt die beiden so aufgenommenen Spektren wieder.

Hier zeigte sich nun das merkwürdige Ergebnis, daß während für die eine Wasserbande die Vertikalkomponente intensiver ist, für die nächste die Horizontalkomponente stärker hervortritt, was einer Umkehrung der Polarisation entspricht. Das ist sicherlich auf den Rotationseffekt durch die Quarzteile des Instrumentes zurückzuführen. Der Spektrograph enthält ein Cornusches Prisma, das aus zwei einander vollständig gleichen Quarzprismen zusammengesetzt ist, von denen das eine linksdrehend und das andere rechtsdrehend ist, so daß jede Drehung, die im einen Teil entsteht, im anderen kompensiert wird; das durch beide hindurchgehende Licht tritt also völlig unverändert aus. Die Linsen sind aber vielleicht nicht derartig kompensiert. Sie liefern daher eine resultierende Drehung. Das spielt keine Rolle, wenn unpolarisiertes Licht auf den Spalt des Spektrographen fällt. Ist aber das auffallende Licht polarisiert, so wird von den beiden zirkular polarisierten Komponenten, in die man dieses Licht zerlegen kann, die eine verzögert, so daß die Polarisationsebene gedreht wird. Wegen der großen Dicke der Spektrographenlinsen beträgt diese Drehung viel mehr als 90° .

Wäre diese Drehung für alle Wellenlängen des Spektrums die gleiche, so wäre für alle Linien die Polarisationssebene um denselben Winkel gedreht und die Umkehr der Polarisation, von der wir oben berichteten, wäre unmöglich. Aber wegen der Dispersion dieses Drehungseffektes kann die Drehung, wenn sie für eine Wellenlänge ein ungerades Vielfaches von $\pi/2$ beträgt, für eine andere ein gerades Vielfaches betragen und so die Umkehrung verursachen. Dies scheint die Erklärung für den in Fig. 3 gezeigten anomalen Effekt zu sein.

Man muß also entweder bei der Benutzung von Quarzinstrumenten derartige Effekte in Kauf nehmen oder bei der Untersuchung von Polarisationserscheinungen vollständig auf sie verzichten.

Der Einfluß tiefen Druckes auf die Lebensdauer von flüssigen Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit.

Von **L. D. Mahajan** in Patiala (Indien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Mai 1934.)

In vorangehenden Arbeiten habe ich die folgenden Untersuchungen an flüssigen Tropfen auf der Oberfläche derselben Flüssigkeit angestellt: über ihr allgemeines Verhalten¹⁾, über den Einfluß des umgebenden Mediums²⁾, über die Eignung von Wasser zu ihrer Bildung³⁾, über die Methoden ihre Größe⁴⁾ und ihre Lebensdauer⁵⁾ zu steigern, über den Einfluß störender Faktoren und der Temperatur⁶⁾ und über ihre Bildung auf hohen Bergen⁷⁾. Diese Arbeiten fortsetzend habe ich nunmehr den Einfluß verminderten Druckes auf ihre Lebensdauer untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung bestätigen die in den oben genannten Arbeiten gezogenen Schlüsse.

Versuchsanordnung. Eine 1 Liter fassende Flasche *V* wurde mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung wurde ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasrohr gesteckt, das am anderen Ende mit der Bürette *b* in Verbindung stand, während durch die andere Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr reichte. Dies führte zu einem Quecksilbermanometer *m*, einem Dreiwegehahn aus Glas, einer weiteren 1 Liter fassenden Flasche *V'* und einer Vakuumpumpe *p*, wie in Fig. 1 angegeben.

Zunächst wurde das Quecksilbermanometer bei Atmosphärendruck gehalten. Die Höhe der beiden Quecksilbersäulen des Manometers wurde mit dem Ablesefernrohr abgelesen. Die 15%ige Boyssche Seifenlösung⁸⁾ wurde frisch bereitet, etwas von ihr zur Bildung einer Flüssigkeitsoberfläche in das Gefäß *V* und ein wenig in die Bürette *b* getan. Mit dem Bürettenhahn *s* wurde die Ausfließgeschwindigkeit der Flüssigkeit so geregelt, daß nach zwei bis drei Minuten ein Tropfen fiel. Jedesmal, nachdem ein Tropfen durch das Ausflußrohr gefallen war, wurde der Hahn sofort geschlossen, weil sonst wegen des Unterdruckes in *V* die Flüssigkeit kontinuierlich ausfließen

¹⁾ J. B. Seth, C. Anand u. L. D. Mahajan, Phil. Mag. **7**, 247–253, 1929. — ²⁾ L. D. Mahajan, ebenda **10**, 383–386, 1930. — ³⁾ L. D. Mahajan, Nature **126**, 761, 1930; **127**, 70, 1931. — ⁴⁾ L. D. Mahajan, Current Science **1**, 100, 1932, Nr. 4; ZS. f. Phys. **81**, 605–610, 1933. — ⁵⁾ L. D. Mahajan, Current Science **1**, 128, 1932, Nr. 5. — ⁶⁾ L. D. Mahajan, ZS. f. Phys. **79**, 389, 1932. — ⁷⁾ L. D. Mahajan, Proc. Ind. Science Congress, Bombay 1934; Kolloid-ZS. **66**, 22–23, 1934. — ⁸⁾ Boyssche Seifenlösung enthält 2,5% Natriumoleat und 25% Glycerin in destilliertem Wasser.

würde. Die Ausflußspitze wurde so hoch über der Flüssigkeitsoberfläche angebracht¹⁾, daß im Gefäß V sekundäre Tropfen gebildet wurden. Alle Verbindungsstellen des Apparates waren luftdicht.

Dann wurde das Küken T des Dreiwegehahnes geöffnet und T' geschlossen. Die Vakuumpumpe p wurde in Betrieb gesetzt und in V' ein Unterdruck erzeugt. Darauf wurde T geschlossen und T' geöffnet. Dadurch

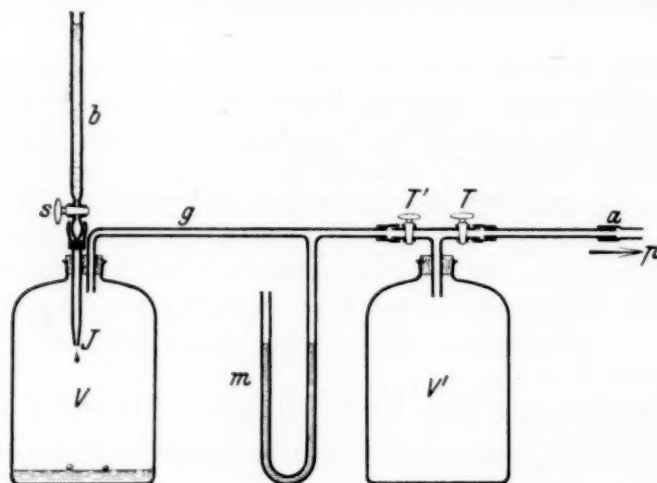


Fig. 1.

entstand in V und dem Manometer m ein Unterdruck. T' wurde langsam geöffnet, um plötzliches Steigen oder Überspringen des Quecksilbers in das Rohr g zu vermeiden. Dann wurde wieder der Stand der beiden Quecksilbersäulen mit dem Ablesefernrohr abgelesen und der Luftdruck im Gefäß V berechnet. Darauf wurde der Tropfen von der Bürette fallen gelassen und die sekundären Tropfen gebildet. Es wurden mehrere Beobachtungen angestellt und die mittlere Lebensdauer des Tropfens unter dem betreffenden Druck berechnet. Derselbe Versuch wurde mehrmals wiederholt und die mittlere Lebensdauer des Tropfens bei verschiedenen anderen Drucken berechnet.

Beobachtungen. Mehrere Beobachtungen über die mittlere Lebensdauer der sekundären Tropfen wurden bei verschiedenen Drucken angestellt; sie sind in folgender Tabelle 1 zusammengefaßt.

Diskussion der Ergebnisse. Die Tabelle 1 zeigt deutlich, daß die Lebensdauer der Tropfen vom Luftdruck (oder dem Druck des umgebenden Mediums) im Gefäße abhängig ist. Je niedriger der Luftdruck, um so kürzer die Lebensdauer der im Gefäß gebildeten Tropfen. Die Beobachtungen zeigen auch, daß die Lebensdauer im Anfang sehr stark abnimmt, später aber sehr

¹⁾ J. B. Seth, C. Anand und L. D. Mahajan, Phil. Mag. 7, 247 bis 253, 1929.

Tabelle 1.

Temperatur: 30° C; Beobachtung an sekundären Tropfen; verwendete Flüssigkeit: 15 %ige Boyssche Seifenlösung; Art der Bildung: Bürettenmethode.

Nummer der Beobachtung	Luftdruck im Gefäß in cm Hg	Mittlere Lebensdauer der sekundären Tropfen in sec	Nummer der Beobachtung	Luftdruck im Gefäß in cm Hg	Mittlere Lebensdauer der sekundären Tropfen in sec
1	74,2	5—6	15	40,0	2—3
2	73,0	5—6	16	36,5	2—3
3	72,1	5—6	17	32,1	2—3
4	70,2	5—6	18	30,4	2—3
5	68,0	5—6	19	28,0	1—2
6	67,0	4—5	20	25,2	1—2
7	65,0	4—5	21	20,0	1—2
8	62,0	4—5	22	15,0	1—2
9	60,0	4—5	23	12,0	1—2
10	58,0	3—4	24	10,0	1—2
11	55,0	3—4	25	8,0	0—1
12	52,0	3—4	26	5,2	0
13	48,0	3—4			fast Null
14	44,0	2—3	27	4,0	0

Die angegebenen Drucke wurden nur bis zur ersten Dezimalen gemessen.

langsam. Obgleich bei sehr niedrigem Druck der Einfluß auf die Lebensdauer sehr gering wird, wird aber hier die Bildung der Tropfen außerordentlich schwierig. Sie wird unmöglich, wenn der Druck auf 5 cm Quecksilber oder tiefer fällt.

Tabelle 1 zeigt ferner, daß die Lebensdauer der Tropfen in dem Gebiete fast konstant bleibt, für das das Boylesche Gesetz näherungsweise gilt. Das ist der Grund dafür, daß kleine Änderungen des atmosphärischen Druckes keine Änderung in der Lebensdauer der Tropfen hervorrufen.

Diese Ergebnisse bestätigen die Theorie, daß die flüssigen Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit durch eine dünne Luftschicht (oder Schicht des umgebenden Mediums) getragen werden. Wird der Druck der umgebenden Luft vermindert, so wird der Widerstand der dünnen Luftschicht nach oben ebenfalls geringer: Der Luftwiderstand nimmt mit abnehmendem Atmosphärendruck ab. Wird die Widerstandskraft der Schicht viel kleiner als die nach unten gerichtete durch das Gewicht des Tropfens bedingte Schwerkraft, so vermischt sich der Tropfen sofort mit der Mutterflüssigkeit, und auf die Art wird die Bildung solcher Tropfen unmöglich, wenn in dem Gefäß der Druck sehr stark vermindert wird.

Man kann es auch folgendermaßen erklären: Die innere Reibung des Gases oder der Luft ist druckunabhängig in dem Druckgebiet, in dem das Boylesche Gesetz gilt, unterhalb dieses Gebietes nimmt mit abnehmendem

Druck auch die innere Reibung ab. Aber mit abnehmender innerer Reibung des umgebenden Mediums wird auch die Lebensdauer des schwimmenden Tropfens geringer, wie ich in einer meiner früheren Arbeiten¹⁾ auseinandergesetzt habe. Daher muß mit abnehmendem Druck die Lebensdauer der schwimmenden Tropfen so lange abnehmen, bis der Druck des umgebenden Mediums fast ganz verschwindet und die Bildung dieser Tropfen aufhört.

Diese Untersuchung zeigt ferner, daß wir beim Steigern des Druckes der umgebenden Luft eine Verlängerung der Lebensdauer des Tropfens zu erwarten haben. Das geht deutlich daraus hervor, daß, wenn wir den flüssigen Tropfen mit einem Gase oder Luft unter Druck oder mit flüssiger Luft oder einer leichteren Flüssigkeit umgeben, die Lebensdauer des Tropfens beträchtlich steigt.

Schlußfolgerung. Die obigen Ergebnisse bestätigen die Theorie²⁾ einer dünnen Luftschicht (oder Schicht des umgebenden Mediums), die die flüssigen Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit tragen soll, und außerdem viele andere Ergebnisse, die ich in früheren Untersuchungen über denselben Gegenstand gefunden habe.

Patiala, Indien, Mohindra College, 1. März 1934.

¹⁾ L. D. Mahajan, *Phil. Mag.* **10**, 383–386, 1930. — ²⁾ L. D. Mahajan, *ZS. f. Phys.* **84**, 676, 1933; *Kolloid-ZS.* **65**, 20–23, 1933.

Die Verallgemeinerung der Formel der schwarzen Strahlung.

Von E. Császár in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. Juli 1934.)

Der Verfasser gibt eine neue Deutung der von ihm schon früher gefundenen verallgemeinerten Strahlungsformel. Bei dieser Deutung stützt er sich auf das Strumsche Verfahren und zugleich gibt er auch einen einfachen Weg zu Strums Formel an. Endlich vergleicht er die gefundene Formel mit der Erfahrung.

1. In einem von gleich temperierten Wänden begrenzten Hohlraum gibt es immer eine Gleichgewichtsstrahlung: die schwarze Strahlung. Nehmen wir an, daß eine große Menge von Atomen im Innern des Hohlraumes mit dieser Strahlung im Gleichgewicht ist und nach der Boltzmann-Planckschen Statistik verteilt wird. Zum Gleichgewichtszustand ist es hinreichend, daß die Zahl der durch Emission aus dem Energiegebiet ε_m in das Gebiet ε_n tretenden Atome gleich ist der Zahl der durch Absorption aus dem Gebiet ε_n in das Gebiet ε_m gelangenden, ($\varepsilon_m > \varepsilon_n$). Dann können wir nach Einstein schreiben

$$a e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} + b \varrho_0 e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} = c \varrho_0 e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}, \quad (1)$$

wo a , b und c Konstanten sind und ϱ_0 die Dichte der Strahlung von der Frequenz ν bedeutet. Das erste Glied der linken Seite tritt auf wegen der „spontanen“ Emission, das zweite infolge der „induzierten“ Emission. Im Falle der Absorption gibt es nur eine Möglichkeit.

Nach Ausführung der Rechnungen erhält man

$$\varrho_0 = \frac{\frac{a}{b}}{\frac{c}{b} e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} - 1}. \quad (2)$$

Nehmen wir wegen des Wienschen Verschiebungsgesetzes an, daß $\varepsilon_m - \varepsilon_n = h\nu$ ist; ferner wegen des Rayleighschen Gesetzes, daß

$$\frac{c}{b} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{a}{b} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$$

sind. Dann erhalten wir die Strahlungsformel von Planck:

$$\varrho_0 = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (2a)$$

Diese Formel hat Strum¹⁾ auf Grund der Hypothese verallgemeinert, daß auch die zweite Potenz von ϱ_0 in der Gleichung (1) vorkommt.

2. Noch allgemeiner können wir annehmen, daß sowohl die Zahl der induziert emittierenden, wie der absorbierenden Atome proportional irgendeiner Funktion von ϱ ist (schreiben wir noch ϱ statt ϱ_0), dann ist in Formeln

$$b\varrho_0 \rightarrow F_e(\varrho) \quad \text{und} \quad c\varrho_0 \rightarrow F_a(\varrho).$$

Weil die induzierte Emission gleich Null wird, wenn $\varrho = 0$ ist, läßt sich jede Funktion so schreiben:

$$F_e(\varrho) = \varrho f_e(\varrho) \quad \text{und} \quad F_a(\varrho) = \varrho f_a(\varrho). \quad (3)$$

Der Koeffizient der spontanen Emission bleibt auch jetzt eine Konstante (a).

Die neue Gleichung des Gleichgewichtes ist nun

$$a e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} + f_e \varrho e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}} = f_a \varrho e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}. \quad (4)$$

Nach Ausführung der Rechnungen wird

$$\varrho = \frac{\frac{a}{f_e}}{\frac{f_a}{f_e} e^{\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{kT}} - 1}. \quad (5)$$

Für die Funktionen f_e und f_a müssen wir eine Hypothese aufstellen, welche durch die folgenden Bedingungen beschränkt wird:

a/f_e darf, abgesehen von einem Faktor ν^3 , nur von dem Quotienten ν/T abhängen.

Im Grenzfall $\nu/T = 0$ muß die Formel (5) in die Rayleighsche übergehen. Also nehmen wir an, daß

$$\frac{f_a}{f_e} = 1 \quad \text{und} \quad \lim_{\frac{\nu}{T} \rightarrow 0} \frac{a}{f_e} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$$

sind.

¹⁾ L. Strum, ZS. f. Phys. 51, 287, 1928.

Im anderen Grenzfall ($\nu/T = \infty$) muß die Gleichung (5) in die Wiensche Formel übergehen. Also muß wieder

$$\lim_{\frac{\nu}{T} = \infty} \frac{a}{f_e} = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3}$$

sein.

Zwischen diesen Werten von ν/T ist der Ausdruck a/f_e eine Funktion dieser Veränderlichen.

Zu einer annehmbaren Hypothese gelangen wir durch folgende Erwägung. Wir dürfen annehmen, daß a/f_e in eine Potenzreihe nach ϱ entwickelbar ist:

$$\frac{a}{f_e} = a_0 + a_1 \varrho + a_2 \varrho^2 + \dots \quad (5a)$$

Die Koeffizienten a_1, a_2, \dots sind kleine positive Zahlen, weil die etwaige Abweichung von der Formel (2a) geringfügig ist. Wenn wir also die Gleichung (5a) in solcher Form schreiben:

$$\frac{a}{f_e} = a_0 \frac{\varrho + \frac{a_1}{a_0} \varrho^2 + \frac{a_2}{a_0} \varrho^3 + \dots}{\varrho}, \quad (5b)$$

so ist der Zähler eine obere Näherungsfunktion ($\bar{\varrho}$) von ϱ , welche von dieser kaum abweicht. Wir können schreiben

$$\frac{a}{f_e} = a_0 \frac{\bar{\varrho}}{\varrho}. \quad (6)$$

Weil es sich nur um eine Korrektur handelt, dürfen wir ϱ_0 statt ϱ setzen. Also ist die Hypothese:

$$\frac{a}{f_e} = a_0 \frac{\bar{\varrho}_0}{\varrho_0}. \quad (7)$$

Auch eine obere Näherungsfunktion für ϱ_0 können wir leicht finden. Nämlich ϱ_0 ist in eine Reihe entwickelbar:

$$\varrho_0 = \frac{8 \pi \nu^2}{c^3} \left[h \nu \left(e^{-\frac{h \nu}{k T}} + \dots + e^{-n \frac{h \nu}{k T}} \right) + h \nu \left(e^{-(n+1) \frac{h \nu}{k T}} + \dots \right) \right].$$

Das zweite Glied der Summe in eckiger Klammer vergrößern wir, wenn wir nach der Bezeichnung $h \nu = dE$ und $(n+1) h \nu = E$ integrieren:

$$\int_{n h \nu}^{\infty} e^{-\frac{E}{k T}} dE = k T e^{-n \frac{h \nu}{k T}}.$$

Dies Verfahren hat auch eine geometrische Bedeutung: wir wählen eine kontinuierliche Linie statt der Treppenkurve (Fig. 1).

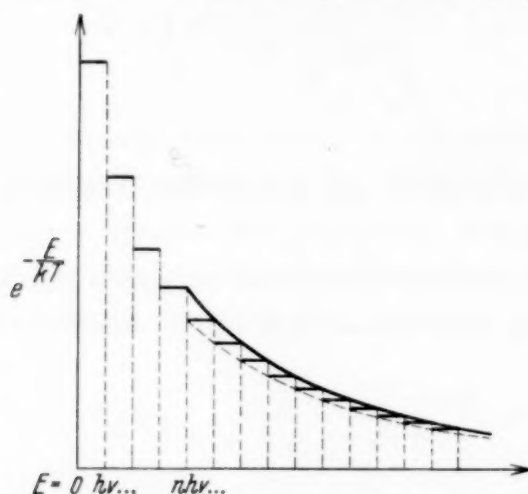


Fig. 1.

Mit der neuen Bezeichnung $\frac{h\nu}{kT} = x$ erhalten wir:

$$\bar{\varrho}_0 = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left(\frac{1 - e^{-nx}}{e^x - 1} + \frac{1}{x} e^{-nx} \right). \quad (8)$$

Es ist eine willkürliche, aber mögliche Verallgemeinerung, daß n keine ganze Zahl zu sein braucht.

Also wird

$$\frac{\bar{\varrho}_0}{\varrho_0} = 1 + \frac{1}{x} e^{-nx} (e^x - 1 - x). \quad (9)$$

Wir können uns leicht überzeugen, daß die Funktion $a_0 \frac{\bar{\varrho}_0}{\varrho_0}$ die vorgeschriebenen Bedingungen erfüllt.

Vor allem ist es klar, daß ν/T die unabhängige Variable ist, abgesehen vom Faktor a_0 .

Wenn $x = 0$ ist, so ist

$$\lim_{x=0} \frac{\bar{\varrho}_0}{\varrho_0} = 1 \quad (10)$$

und

$$\lim_{x=0} \frac{a}{f_e} = a_0 = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}. \quad (11)$$

Wenn $x = \infty$ ist, dann ist wieder

$$\lim_{x=\infty} \frac{\bar{\varrho}_0}{\varrho_0} = 1, \quad (12)$$

also die Gleichung (11) bleibt auch in diesem Falle gültig.

Es steht der Annahme $a = a_0$ kein Hindernis im Wege. Dann ist unsere *Grundhypothese*¹⁾

$$f_e = \frac{\varrho_0}{\varrho_0}. \quad (13)$$

Den Wert von n bestimmt man nach der Erfahrung. Es ist wichtig, daß die Funktion f_e immer ein *echter Bruch* ist.

Aus (5), (7), (9) und (11) erhält man — statt x seinen Wert geschrieben — die folgende Formel²⁾:

$$\varrho = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1} \left(1 + \frac{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1 - \frac{h \nu}{k T}}{\frac{h \nu}{k T} e^{\frac{h \nu}{k T}}} \right). \quad (14)$$

Das ist die verallgemeinerte Strahlungsformel, welche ich durch die Annahme der kritischen Energiegrenze schon im Jahre 1923 abgeleitet habe³⁾. (Aber nach dieser Ableitung mußte die Zahl n eine positive ganze Zahl sein, jetzt fällt diese Beschränkung fort.)

3. Im ersten Augenblick scheint es natürlicher zu sein, die Funktion f_e selbst in eine Reihe zu entwickeln:

$$f_e = b_0 + b_1 \varrho + b_2 \varrho^2 + \dots$$

und

$$\begin{aligned} \frac{a}{f_e} &= \frac{a}{b_0} \frac{\varrho}{\varrho + \frac{b_1}{b_0} \varrho^2 + \dots} \\ &= \frac{a}{b_0} \frac{\varrho}{\varrho} \sim \frac{a}{b_0} \frac{\varrho_0}{\varrho_0}. \end{aligned}$$

Hier ist der Nenner eine *untere Näherungsfunktion* von ϱ_0 . (Punktierte kontinuierliche Linie unter der Treppenkurve, Fig. 1.)

Auch diese Hypothese erfüllt die obigen Bedingungen, aber für ϱ bekommen wir einen komplizierteren Ausdruck.

4. Auch die Formel von Strum bekommen wir in diesem Gedankenkreis. Nehmen wir wieder an, daß

$$\frac{a}{f_e} = a_0 + a_1 \varrho + \dots$$

ist.

¹⁾ Diese Hypothese ist sicher nicht einfach, aber führt zum Ziele. —

²⁾ Das ist eigentlich die Formel (8), aber auf Grund des thermodynamischen Gleichgewichtes (4) erhalten. — ³⁾ E. Császár, ZS. f. Phys. **14**, 342, 1923; **32**, 872, 1925.

Schließen wir die Reihe mit dem zweiten Glied ab und ersetzen ϱ mit seinem Näherungswert ϱ_0 . Dann erhalten wir die Formel¹⁾

$$\varrho = \frac{a_0}{\frac{h\nu}{e^{kT}} - 1} + \frac{a_1 \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}}{\left(\frac{h\nu}{e^{kT}} - 1\right)^2}. \quad (15)$$

Im Grenzfall $\frac{\nu}{T} = 0$ muß die rechte Seite in die Rayleighsche Formel übergehen, also es ist

$$a_0 = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}$$

und das zweite Glied der rechten Seite muß in diesem Falle verschwinden. Aber die Reihenentwicklung des Nenners dieses Gliedes fängt so an:

$$\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \dots$$

Wenn wir annehmen, daß im Zähler

$$a_1 = C_1 \frac{\nu^3}{T^3} \quad (16)$$

ist, wo C_1 eine Konstante ist, dann verschwindet das zweite Glied im obigen Grenzfall.

Im anderen Grenzfall $\frac{\nu}{T} = \infty$ geht die Formel in die Wiensche über, weil das exponentielle Glied im Korrektionsanteil in zweiter Potenz vorkommt.

Die Strumsche Formel lautet also:

$$\varrho = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{1}{\frac{h\nu}{e^{kT}} - 1} \left(1 + \frac{C_1 \frac{\nu^3}{T^3}}{\frac{h\nu}{e^{kT}} - 1}\right). \quad (17)$$

5. Nach Integration der Formel (14) können wir die Stefan-Boltzmannsche Konstante berechnen:

$$\sigma_n = \sigma_0 (1 + \kappa), \quad (18)$$

¹⁾ Wenn man ϱ durch $\overline{\varrho}_0$ ersetzt, bekommt man eine kompliziertere Formel.

wo σ_0 einen dem Planckschen σ_0 entsprechenden Wert dieser Konstanten bedeutet und

$$\kappa = \frac{90}{\pi^4} \left(\frac{1}{3n^3} - \frac{1}{(n+1)^4} - \frac{1}{(n+2)^4} - \dots \right), \quad (19)$$

also eine Funktion von n ist¹⁾.

Ob die ganze Verallgemeinerung eine physikalische Bedeutung hat, das hängt in erster Reihe von den Werten der Konstanten h und k ab. Wenn

$$h = 6,549 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec} \quad \text{und} \quad k = 1,3716 \cdot 10^{-16} \text{ erg/grad}$$

sind, dann erhält man durch Rechnung, daß

$$\sigma_0 = 5,715 \cdot 10^{-5} \text{ erg/cm}^2 \text{ sec grad}^4$$

ist. Aber nach der Erfahrung ist

$$\sigma_n = 5,774 \cdot 10^{-5} \text{ erg/cm}^2 \text{ sec grad}^4 \quad [\pm 0,02, \text{ Müller}^2)].$$

Mit der Erfahrung sind wir im Einklang, wenn $n = 2,5$ ist.

Wenn aber der Wert von k größer ist, was nach den neueren Röntgenmessungen (Bäcklin, Siegbahn) sehr wahrscheinlich ist, dann kann n noch größer sein. Wenn (Planck: Einführung in die Theorie der Wärme)

$$h = 6,55 \cdot 10^{-27} \quad \text{und} \quad k = 1,373 \cdot 10^{-16}$$

sind, dann ist

$$\sigma_0 = 5,75 \cdot 10^{-5}.$$

In diesem Falle ist die Konstante n beinahe gleich 4.

Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß $n = \infty$ ist. Das käme vor, wenn k groß genug wäre. Aber dann fiel die Konstante

$$c_2 = \frac{c h}{k}$$

im Nenner der Planckschen Formel zu klein aus.

Budapest, 8. Juli 1934.

¹⁾ E. Császár, ZS. f. Phys. **14**, 349, 1923 (hier steht $n+1$ statt des obigen n). — ²⁾ C. Müller, ZS. f. Phys. **82**, 1, 1933.

Zur Kritik der Theorie der Supraleitung von R. Schachenmeier¹⁾.

Von H. Bethe in Manchester.

(Eingegangen am 28. Juni 1934.)

Im Artikel „Elektronentheorie der Metalle“ im Handbuch der Physik²⁾ habe ich R. Schachenmeiers „Wellenmechanische Vorstudien zu einer Theorie der Supraleitung“¹⁾ bereits einer kurzen Kritik unterzogen (H. S. 558). Inzwischen hat Schachenmeier darauf in einem Zusatz zu einer neuen Arbeit³⁾ erwidert, so daß eine ausführlichere Formulierung meiner Kritik notwendig erscheint.

1. ⁴⁾ Bezüglich des ersten Punktes liegt ein Irrtum meinerseits vor. Herr Schachenmeier berücksichtigt das auf die Elektronen wirkende Potential in der Tat entweder vollständig (bei der Berechnung der „gebundenen“ Eigenfunktionen, vgl. Punkt 2b) oder gar nicht (freie Eigenfunktionen), nicht, wie ich im H. behauptete, teilweise.

2. Schachenmeier macht *zwei* Unterscheidungen:

2a). Er unterscheidet Valenz- und Leitungselektronen (I. § 2, 3); erstere sollen fest an einzelne Atome gebunden sein, letztere sich frei durch das Gitter bewegen. Diese Unterscheidung ist unzulässig, in Wirklichkeit sind *alle* Elektronen frei beweglich (genaueres siehe H. Ziffer 13d). Daran wird nichts geändert durch die Tatsache, daß man die Eigenfunktion eines Metallelektrons aus atomaren Eigenfunktionen zusammenbauen kann⁵⁾ (H. Ziffer 12): Auch in diesem Fall erstreckt sich die Eigenfunktion über den ganzen Kristall und entspricht niemals Bindung an ein einzelnes Atom.

Schachenmeier beruft sich nun in seiner Erwiderung darauf, daß er die „Valenz“-Eigenfunktionen nur als nullte Näherung verwende und dann die Störungstheorie durchführe. In Wirklichkeit wird aber die Störungsrechnung nur ganz formal hingeschrieben, an keiner Stelle der Schachenmeierschen Arbeit wird gezeigt, daß die Störung klein ist und daher die ungestörte Eigenfunktion eine vernünftige Näherung darstellt. Ja, es wird sogar niemals von dem Resultat der Störungsrechnung irgendwie Gebrauch gemacht, sondern

¹⁾ R. Schachenmeier, ZS. f. Phys. **74**, 503, 1932 (als I zitiert). —

²⁾ Geiger-Scheel, Handb. d. Physik, 2. Aufl., Bd. XXIV/2, S. 333ff. (als H. zitiert) — ³⁾ R. Schachenmeier, ZS. f. Phys. **89**, 183, 1934 (als II zitiert).

— ⁴⁾ Numerierung der Punkte wie in der Erwiderung von Schachenmeier.

— ⁵⁾ Dies meint Schachenmeier offenbar, wenn er in seiner Erwiderung schreibt, seine Eigenfunktionen seien „in der Literatur längst eingeführt“.

einfach ohne Beweis behauptet, die Störung sei klein [z. B. I, S. 518, nach Gleichung (84)] und dann de facto mit der Eigenfunktion nullter Näherung weitergerechnet¹⁾. Die Störungsrechnung von Schachenmeier trägt daher keineswegs „automatisch der Tatsache der Elektronenbeweglichkeit Rechnung“.

Selbst wenn aber die Annahme der Bindung an einzelne Atome an sich zulässig wäre, so wäre es immer noch nicht gestattet, „Valenz“- und „Leitungs“-Elektronen *nebeneinander* einzuführen. Erstens sind nämlich die richtigen Eigenfunktionen der Leitungselektronen bekanntlich Linearkombinationen der atomaren Eigenfunktionen; dieselben Eigenfunktionen werden also bei Schachenmeier sozusagen zweimal verwendet. Dieser Widerspruch gegen das Pauli-Prinzip ist gerade bei zwei Valenzelektronen (das ist der bei Schachenmeier vorausgesetzte Fall) besonders ernsthaft: Bei richtiger Rechnung füllen zwei Elektronen pro Atom gerade ein Energieband (H. Ziffer 13d), die Substanz wird also ein Isolator, wenn sich nicht gerade zwei Bänder überdecken; bei Schachenmeier wird dagegen das Energieband der Leitungselektronen scheinbar halbvoll (guter Leiter). Zweitens führt die Unsymmetrie in Schachenmeiers Ansatz unter anderem dazu, daß die der Gitterschwingung entsprechende Störungsenergie unsymmetrisch in den verschiedenen Elektronen ist [siehe I. Gleichung (115)], infolgedessen bleibt das Pauli-Prinzip nicht für alle Zeiten erhalten, wenn man es zur Zeit $t = 0$ formal erfüllt hat²⁾.

In seiner neuen Arbeit stellt Schachenmeier überdies die Forderung, daß die Energie der Valenzelektronen im Metall E' größer sei als die Summe zweier positiver Größen c_a und V_{11}' [vgl. II, Formel (2. 41)]. Das heißt, das Valenzelektron soll stark positive Energie haben: Dann kann es aber sogar schon nach der klassischen Mechanik nicht an ein einzelnes Atom gebunden sein! Ja, es ist dann nicht einmal an das Metall als Ganzes gebunden; alle Valenzelektronen würden also bei Erfüllung der Schachenmeierschen Bedingung sofort aus dem Metall austreten³⁾. Für die Grundidee der Schachenmeierschen Theorie ist allerdings die Unterscheidung von Valenz- und Leitungselektronen nicht wesentlich, sie macht nur die Rechnung komplizierter.

2b⁴⁾. Wesentlich ernsthafter ist Schachenmeiers zweite Unterscheidung: Er führt sowohl für das Valenz- wie für das Leitungselektron je zwei Eigenfunktionen ein, eine „gebundene“ und eine „freie“. Die gebundene Eigenfunktion des Leitungselektrons ψ' genügt der Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\hbar^2}{2m} \psi' + (F' - U) \psi' = 0 \quad (1)$$

[I, Gleichung (27)], wo U das Potential im Metall ist. ψ' ist also die richtige Eigenfunktion. Schachenmeiers „freie“ Eigenfunktion ψ ist dagegen einfach eine ebene Welle mit dem gleichen Ausbreitungsvektor wie ψ' . ψ und der zugehörige Eigenwert F haben selbstverständlich mit dem Problem der Metallelektronen nicht das mindeste zu tun.

¹⁾ Diese Bemerkung bezieht sich auch auf die anderen Fehler im Ansatz von Schachenmeier, insbesondere auf Punkt 2b. — ²⁾ Nach brieflicher Mitteilung von Herrn Schachenmeier. — ³⁾ Der Nullpunkt der Energie ist zwar bei Schachenmeier nicht explizit definiert, aber offenbar in üblicher Weise gleich der Energie eines ruhenden völlig freien Elektrons im Vakuum gesetzt. — ⁴⁾ Dieser Punkt ist in der Erwiderung von Schachenmeier nicht besprochen.

Ebenso wird für die Valenzelektronen neben φ' , der Eigenfunktion im Potentialfeld des Metallatoms (Eigenwert E') noch die Funktion φ (Eigenwert E) eines freien Elektrons eingeführt, welche in I dadurch genauer definiert ist, daß sie kugelsymmetrisch um den Atomkern sein soll und sich asymptotisch für große Abstände vom Kern verhalten soll wie φ' . Abgesehen davon, daß es eine solche Funktion nicht gibt¹⁾, hat φ natürlich wiederum absolut nichts mit der Eigenfunktion eines Valenzelektrons zu tun²⁾.

Es wäre nun allenfalls zu rechtfertigen, wenn φ bzw. ψ als Annäherungen für die richtigen Funktionen φ' und ψ' benutzt würden. Diese Annäherungen sind zwar bekanntlich sehr schlecht, aber falls z. B. nur durch ihre Benutzung numerische Resultate zu erzielen wären, so wären sie allenfalls gestattet.

Schachenmeier aber betrachtet ψ und ψ' sozusagen als *verschiedene mögliche Zustände* eines Leitungselektrons. Seine ganze Theorie basiert darauf, daß eine Entartung vorkommen kann derart, daß

$$E' + F_s = E + F'_c \quad (2)$$

[I, Gleichung (67)], wo s und c zwei verschiedene Zustände des Leitungselektrons sind [Eigenfunktionen im wesentlichen $\sin \frac{2\pi x}{a}$ und $\cos \frac{2\pi x}{a}$, genauer definiert I, Gleichung (48)]. Infolge dieser Entartung sollen dann Übergänge stattfinden, bei denen ein Valenzelektron und ein Leitungselektron beteiligt sind: Die Eigenfunktion dieser beiden Elektronen soll von φ' (1) ψ_s (2) in φ (1) ψ'_c (2) übergehen, d. h. das Valenzelektron (1) geht vom „gebundenen“ in den „freien“ Zustand über, das Leitungselektron (2) umgekehrt wird „freigegeben“ von den Potentialfeldern der Metallatome und ändert dabei gleichzeitig seinen Ausbreitungsvektor in bestimmter Weise. Da die ungestrichenen Zustände mit dem Problem der Metallelektronen absolut nichts zu tun haben, kann natürlich *in Wirklichkeit weder die von Schachenmeier behauptete Entartung (2)³⁾ vorkommen, noch die behaupteten Übergänge vom gebundenen in den freien Zustand und umgekehrt.*

Schachenmeier bekommt durch die Mitberücksichtigung der „freien“ Eigenfunktionen natürlich viel zu viele Zustände für das Gesamtsystem. Er

¹⁾ Wenn $E = E'$, so ist die Lösung der Wellengleichung für das freie Elektron bekanntlich in Phase gegen φ' verschoben (Elektronenstreuung!); für $E \neq E'$ besteht überhaupt keine Beziehung zwischen den Lösungen für freies und gebundenes Elektron. — ²⁾ In II wird die Definition der Funktion φ noch unbestimmt gelassen, so daß es noch schwerer erscheint, eine Beziehung zwischen φ und dem Problem der Metallelektronen zu finden. Die Energie E bleibt völlig unbestimmt, und von der Azimutalquantenzahl von φ wird nur gesagt, daß sie groß sein, also *nicht* mit derjenigen von φ' ($l = 0$) übereinstimmen soll. Bei so großer Unbestimmtheit sollte Schachenmeiers Entartungsbedingung (2) mit Leichtigkeit erfüllbar sein — nur hat das dann ebensoviel physikalische Bedeutung wie etwa die Feststellung, daß die $K\alpha$ -Linie des Hg mit einer Frequenz im kontinuierlichen Spektrum des Na zusammenfällt. Überraschenderweise führt aber Schachenmeier seine Rechnung so, daß seine Bedingung (2) doch stets unerfüllbar bleibt: Sie führt nämlich auf die, am Ende von 2a) diskutierte, Bedingung, daß die Energie des Valenzelektrons positiv ist. — ³⁾ In Wirklichkeit haben nur die gestrichenen Eigenfunktionen einen Sinn. Es müßte also statt (2) $E' + F'_s = E' + F'_c$ sein, was unmöglich ist, da die Zustände s und c per definitionem verschiedene Energie haben.

reduziert deren Anzahl dadurch, daß er versucht, aus den Funktionen $\varphi' (1) \psi_s (2)$ und $\varphi (1) \psi_c' (2)$ eine antisymmetrische Linearkombination zu bilden [I, Gleichung (97ff.)]. Da die Funktionen $\varphi' \varphi \psi_s$ und ψ_c' keinerlei Beziehung zueinander haben, gibt es natürlich keine antisymmetrische Linearkombination, was aber bei der formalen Rechnungsweise von Herrn Schachenmeier nicht zum Vorschein kommt.

3. Wenn die von Schachenmeier behaupteten Einfangungs- und Wiederfreigabeprozesse existieren würden, so sollte man schon rein anschaulich erwarten, daß sie (wie jede Störung) eine *Erhöhung* des Widerstandes hervorrufen¹⁾, nicht eine Verminderung²⁾. Schachenmeier behauptet dagegen, daß trotz seiner Prozesse stationäre Zustände existieren, die einen Strom führen und daß so die Supraleitung zu erklären sei. Demgegenüber ist zu sagen:

a) Selbst *wenn* die stationären Zustände existieren würden, so wäre deshalb der Widerstand doch nicht Null. Es wäre damit nur bewiesen, daß die Schachenmeierschen Prozesse keinen *Zusatzwiderstand* bedingen und folglich überhaupt ohne Einfluß auf die metallische Leitfähigkeit sind. Nach wie vor müssen jedoch die Blochschen Stöße vorkommen, bei denen sich der Ausbreitungsvektor des Elektrons ändert und Gitterwellen angeregt werden (H. Ziffer 34ff.).

In II versucht Schachenmeier nachzuweisen, daß es für Elektronen, die starke Braggsche Reflexion erleiden, *keine* Zusammenstöße mit dem Gitter gibt. Die Eigenfunktion bei starker Braggscher Reflexion an einer Netzebene g des Kristalls ist bekanntlich im wesentlichen eine Summe zweier ebener Wellen

$$\psi_n = a e^{i(\mathbf{f}\mathbf{r})} + b e^{i(\mathbf{f}'\mathbf{r})}, \quad \mathbf{f}' = \mathbf{f} - 2\pi \mathbf{g}. \quad (3)$$

Stößt ein solches Elektron mit einer Gitterwelle (Ausbreitungsvektor \mathbf{p} , Frequenz ν) zusammen, so geht es in den Zustand mit dem Ausbreitungsvektor

$$\mathbf{l} = \mathbf{f} + \mathbf{p} - 2\pi \mathbf{h} \quad (4)$$

über (\mathbf{h} = Vektor im reziproken Gitter), vorausgesetzt, daß der Energiesatz

$$E_l = E_n + h\nu \quad (5)$$

erfüllt ist.

Schachenmeier betrachtet dagegen die beiden ebenen Wellen, aus denen die Eigenfunktion ψ_n formal zusammengesetzt ist, quasi als separate Zustände und verlangt dementsprechend, daß beim Zusammenstoß ein Übergang in *zwei* Endzustände mit den Ausbreitungsvektoren

$$\mathbf{l} = \mathbf{f} + \mathbf{p} \quad \text{und} \quad \mathbf{l}' = \mathbf{f}' + \mathbf{p} \quad (6)$$

¹⁾ Nach der Schachenmeierschen Bezeichnung „Einfangung“ sollte man sogar erwarten, daß ein Leitungselektron, welches eingefangen wird, dabei seinen ganzen Impuls verliert, daß also die Einfangung der denkbar energischste Prozeß zur Zerstörung eines elektrischen Stromes wäre. Leider stellt Herr Schachenmeier in seiner Erwiderung fest, daß seine Bezeichnung den Inhalt der Prozesse nicht richtig wiedergibt. In der Tat bedeutet in I „Einfangung“ lediglich, daß sich das Elektron nunmehr um die Potentialfelder der Metallatome kümmern soll, nachdem es das vorher nicht tat (vgl. Punkt 2b). — ²⁾ Es ist mir nicht ganz klar, warum Herr Schachenmeier es in seiner Erwiderung als ungenau bezeichnet, daß ich die Supraleitung im H. eine „Erhöhung der Leitfähigkeit“ genannt habe.

gleichzeitig erfolgt. Es ist natürlich dann nicht möglich, den Energiesatz für die beiden Zustände l und l' gleichzeitig zu erfüllen, woraus Schachenmeier schließt, daß es überhaupt keine Streuung gibt. In Wirklichkeit findet natürlich entweder ein Übergang nach l oder nach l' statt, je nachdem für welchen der beiden Zustände der Energiesatz erfüllt ist.

b) Es ist aber nicht einmal richtig, daß ohne Blochsche Stöße stationäre Zustände mit Strom existieren. Setzt man nämlich in Schachenmeiers Formel für den Strom (I, 141) die Größen c_1 und c_2 aus (I, 130) ein, so erhält man

$$S = i(t_{11}t_{22} - t_{12}t_{21})y_1y_2 \int \sin[(\nu_1 - \nu_2)t - (q_1 - q_2)] dt, \quad (7)$$

da die t_{ik} und y_1y_2 in (I, 130) reelle Konstanten sind. Integration von (7) über eine Periode des Einfangungs-Freigabeprozesses, d. h. über $\tau = 2\pi/(\nu_1 - \nu_2)$, gibt aber Null.

Auch wenn S von Null verschieden wäre, würde (auch ohne Blochsche Stöße) kein Strom fließen. Denn Schachenmeier betrachtet ausschließlich Zustände mit Wellenlänge = Gitterkonstante¹⁾, und diese führen bekanntlich schon ohne äußere Störung keinen Strom²⁾ (vgl. z. B. H. S. 391).

4. Hinausgehend über meinen Handbuchartikel, möchte ich noch Schachenmeiers Berechnung des Sprungpunktes einer Kritik unterziehen. Schachenmeier meint, daß Supraleitung eintritt, wenn die Frequenz seiner Einfangungs-Freigabeprozesse gleich der Grenzfrequenz ν_m des Debye-Spektrums wird. Das führt auf die Abschätzung

$$\bar{f} \int \frac{\partial U}{\partial x} (\psi_c'^2 - \psi_s^2) d\tau = h\nu_m \quad (8)$$

[I, Gleichung (147)]. \bar{f} ist die mittlere Schwingungsamplitude eines Atoms, U die potentielle Energie eines Elektrons im Metall (bei ruhendem Gitter), das Integral geht über eine Gitterzelle, und die ψ -Funktionen sind pro Gitterzelle normiert (letzteres abweichend von I). Nimmt man mit Schachenmeier an, daß das Integral von Null verschieden ist, so findet man leicht für die Sprungtemperatur T_s

$$kT_s = (k\Theta)^2/U_0, \quad (9)$$

wo Θ die Debye-Temperatur ist und U_0 eine Energie von der Größenordnung atomarer Energien, entsprechend einer Temperatur von einigen 10^4 Grad. Daraus würde sich T_s von der richtigen Größenordnung (einige Grad) ergeben. Jedoch

a) Bei so tiefen Temperaturen ist die Kristallschwingung mit der Grenzfrequenz ν_m praktisch nicht angeregt, sondern nur Schwingungen mit einer Frequenz $\nu < \nu_T = kT/h$. Es ist daher nicht einzusehen, wieso ν_m unter diesen Umständen überhaupt eine Rolle spielen kann. Setzt man aber ν_T statt ν_m , so hat (8) überhaupt keine Lösung, die linke Seite ist stets größer als die rechte.

b) Das Integral auf der linken Seite von (8) ist in Wirklichkeit Null, da $\partial U/\partial x$ eine ungerade, ψ^2 eine gerade Funktion von x ist.

¹⁾ Übrigens sind diese Zustände in normalen Metallen im allgemeinen nicht mit Elektronen besetzt. — ²⁾ In II behauptet Schachenmeier (ohne Beweis), der Strom für den einzelnen Elektronenzustand komme erst durch die Störung zustande.

Unabhängig von meiner Kritik der Arbeit von Herrn Schachenmeier möchte ich noch einige Worte zu einem Satz meines Handbuchartikels sagen, der, wie mir Herr Schachenmeier mitteilt, mißverstanden werden könnte¹⁾. Er lautet „Zwar entspricht die Ansicht von Benedicks, daß ein Leitungselektron stets mehrere Umläufe um ein Atom ausführt, ehe es zum nächsten weitergeht, genau der modernen Anschauung“. Gemeint habe ich in diesem Satz die moderne Anschauung über Metalle überhaupt, d. h. die Blochsche Theorie der Elektronenbewegung im Metall, von der in meinem ganzen Artikel die Rede ist. Nicht gemeint ist eine moderne Anschauung über die Supraleitung — eine solche existiert nicht, da es bisher keine brauchbare Theorie der Supraleitung gibt.

Die hier gegebene Aufzählung der Irrtümer in den Arbeiten von Schachenmeier macht keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Zusammenfassung. 1. Die von Schachenmeier behaupteten Einfangungs- und Wiederfreigabeprozesse existieren nicht. 2. Wenn sie existieren würden, wären sie zur Erklärung der Supraleitung ungeeignet und würden vielmehr eine Verminderung der Leitfähigkeit verursachen. 3. Schachenmeiers Berechnung der Sprungtemperatur entbehrt der Begründung.

¹⁾ Der Satz findet sich auf S. 558 meines Handbuchartikels, zwei Sätze nach meiner Kritik an Schachenmeiers Arbeit.

Zur Theorie der Supraleitung.

Entgegnung an Herrn Bethe¹⁾.

Von **R. Schachenmeier** in Berlin.

(Eingegangen am 12. Juli 1934.)

Die meiner Theorie der Supraleitung zugrundeliegende Auffassung des Metalls als Ganzen und die zentrale Bedeutung der Entartung des betreffenden Elektronensystems wird erläutert. An Hand dieser Grundgedanken werden die Betheschen Einwendungen, welche vom gegenteiligen Standpunkt ausgehen (Betrachtung von Einzelelektronen unter der Wirkung von Einzelkräften ohne Wechselwirkung mit den übrigen), im einzelnen besprochen und widerlegt.

Mein Einspruch²⁾ gegen den Handbuchartikel³⁾ des Herrn Bethe hat zu folgendem Ergebnis geführt¹⁾⁴⁾:

1. Bethe gibt seinen Irrtum bezüglich des auf die Elektronen wirkenden Potentials zu (a. a. O., Abschn. 1).

2. Bethe gibt zu, daß die Unterscheidung zwischen Valenzelektronen und Leitungselektronen für die Grundidee meiner Theorie nicht wesentlich ist⁵⁾ [a. a. O., Abschn. 2a), letzter Absatz].

3. Bethe gibt zu, daß bei den sogenannten Einfangs- und Wiederaufnahmeprozessen kein Impuls von den Elektronen an das Gitter abgegeben wird (a. a. O., Abschn. 3, insbesondere erste Anmerkung).

Damit entfällt das im Handbuch ausgesprochene allgemeine Urteil über meine Theorie.

Bethe macht nunmehr neue Einwendungen, welche im Gegensatz zu seinen Bemerkungen im Handbuch etwas tiefer auf die wellenmechanische Behandlung des Problems eingehen. Ich benutze deshalb gerne die Gelegenheit, um an Hand derselben meine Theorie verständlicher zu machen und in einigen Punkten ausführlicher darzustellen. Jedoch muß ich vorausschicken, daß an ihr durch die neuen Betheschen Ausführungen nichts geändert wird.

¹⁾ H. Bethe, Zur Kritik der Theorie der Supraleitung von R. Schachenmeier, ZS. f. Phys. **90**, 674, 1934. — ²⁾ H. Schachenmeier, ebenda **89**, 183, 1934, S. 208/09, im folgenden mit II bezeichnet. — ³⁾ Handbuch der Physik (Herausgeber H. Geiger u. K. Scheel, 2. Aufl., XXIV/2, S. 413 u. 558, Berlin, Julius Springer, 1933. — ⁴⁾ Reihenfolge wie bei Bethe. — ⁵⁾ Ob sie die Rechnung komplizierter macht, wie Bethe hinzufügt, kann man erst überblicken, wenn eine einfachere Rechnung wirklich vorliegt, was bis jetzt noch nicht der Fall ist. Ich möchte daher diese Frage, welche auch für das Wesen der Theorie nicht entscheidend ist, vorläufig noch offen lassen.

1. Bezüglich des auf die Elektronen wirkenden Potentials berichtigt Bethe seinen unter 1. zugegebenen Irrtum nicht vollkommen; derselbe geht vielmehr tiefer: Als das entscheidende Kennzeichen des Supraleiters wird in „Vorstudien“ die Entartung des wellenmechanischen Systems der Metallelektronen festgestellt. Dieselbe hat zur Folge, daß ein Elektron dieser Gesamtheit nicht für sich allein betrachtet werden darf. In einer Hilfsbetrachtung wirkt wohl ein konstantes („verschmiertes“) Potential auf ein einzelnes Elektron. Jedoch dient diese lediglich zur Vorbereitung der Lösung des eigentlichen, das Gesamtsystem der Metallelektronen betreffenden Problems. Sobald dieses selbst in Angriff genommen wird, wird *ausnahmslos* das Potential *vollständig* berücksichtigt, nicht wie Bethe sagt, „entweder vollständig oder gar nicht“.

2a). Es handelt sich in „Vorstudien“ um ein System von mindestens zwei Elektronen. Bethe findet daran eine zu beanstandende Unterscheidung zwischen Valenzelektron und Leitungselektron und befindet sich damit in dem gleichen Irrtum wie oben. In einer Hilfsbetrachtung habe ich ein Valenzelektron für sich allein ohne Berücksichtigung der übrigen Elektronen behandelt. Aber die allein maßgebenden Wellengleichungen, welche für das Gesamtsystem der Metallelektronen gelten, werden durch eine unendliche Reihe gelöst, bei welcher bereits in erster Näherung die Tatsache zum Ausdruck kommt, daß man nicht grundsätzlich zwischen freien und gebundenen Elektronen unterscheiden kann.

Ich habe mich daher mit vollem Recht darauf berufen¹⁾, daß ich die „Valenz“-Eigenfunktion nur als nullte Näherung verwende und dann die Störungstheorie durchführe.

Die Berechtigung dieses Arguments stellt Bethe nicht in Abrede und bekämpft deshalb später das Näherungsverfahren selbst, worauf ich weiter unten (S. 683) im Zusammenhang mit anderen Bemerkungen eingehen werde.

Auch der Einwand, daß zwei Elektronen pro Atom ein Energieband „anscheinend gerade ausfüllen“, ist schon deshalb nicht stichhaltig, weil es infolge der Überdeckungen der Energiebänder gar nicht möglich ist, die Zahl der freien Elektronen anzugeben.

Bei Anbringung einer äußeren Störung wird bekanntlich das Pauli-Prinzip durchbrochen. Es ist also in Ordnung, daß, wie Bethe bemerkt, nach Beginn der Störung das Pauli-Prinzip nicht für alle Zeiten erhalten bleibt, wenn man es anfänglich formal erfüllt hatte²⁾.

¹⁾ II, S. 208–209. — ²⁾ Einen anderen Einwand gegen die Berücksichtigung des Pauli-Prinzips leitet Bethe daraus ab, daß ich „dieselben Eigenfunktionen sozusagen zweimal verwende“. Dazu vgl. S. 682–683.

Bethe macht ferner geltend, daß zufolge meiner Bedingung (2, 41)¹⁾ die Energie des Valenzelektrons positiv werde. Diese scheinbare Schwierigkeit ist durch passende Wahl des Nullpunktes der Energie sofort behoben. Letztere ist in meiner Theorie noch vollkommen offen gelassen, wie Bethe selbst bemerkt.

Als Zusammenfassung des Vorstehenden kann der Schlußsatz dienen, welchen Bethe selbst seinem Abschn. 2a) gibt: „Für die Grundidee der Schachenmeierschen Theorie ist allerdings die Unterscheidung zwischen Valenz- und Leitungselektronen nicht wesentlich, sie macht nur die Rechnung komplizierter²⁾.“

2b). Größere Bedeutung für seine Kritik mißt Bethe der Verwendung „gestrichener“ und „ungestrichener“ Ausgangsfunktionen nullter Ordnung bei. Erstere sind Lösungen des Einelektronenproblems bei „verschmiertem“, letztere bei richtigem Gitterpotential³⁾. Bethe meint, daß ich dieselben sozusagen als verschiedene mögliche Zustände eines Elektrons betrachte. In Wirklichkeit sind sie aber zunächst lediglich Glieder eines mathematischen Ausdrucks ohne eigene physikalische Bedeutung. Wenn sich später im Verlauf der Diskussion herausstellt, daß die Lösung des Zweielektronenproblems in erster und höherer Näherung in gewissen Zeit- und Raumpunkten mit den gestrichenen oder ungestrichenen Ausgangsfunktionen nahe übereinstimmt, dann allerdings darf man sagen, daß die Elektronen sich in diesen Punkten vorwiegend in den betreffenden Zuständen befinden. Es wäre an sich auch gleichgültig, wenn, wie Bethe an drei Stellen (S. 675 und 677, ferner Anmerkung 1, S. 676) sagt⁴⁾, die ungestrichenen Ausgangsfunktionen mit dem Problem der Metallelektronen absolut nichts zu tun hätten, da sie ja nicht selbständige Lösungen bzw. Zustände zu sein beanspruchen. Abgesehen davon aber ist diese Behauptung sachlich nicht richtig, denn sie sind Lösungen der Wellengleichung mit „verschmiertem“ Gitterpotential, welche in vielen Fällen eine vollkommen genügende Darstellung der wirklichen Verhältnisse geben.

Mit der gleichen Begründung, daß die ungestrichenen Ausgangsfunktionen „mit dem Problem der Metallelektronen nichts zu tun“ hätten, meint Bethe weiterhin, daß die in meiner Theorie behandelte Entartung

¹⁾ II, S. 206. — ²⁾ Siehe auch S. 680, Anm. 5. — ³⁾ Die Definition der Eigenfunktion φ ist in „Vorstudien“ nicht richtig angegeben. Sie ist in II, S. 205, Anm. 1 richtiggestellt. Die diesbezügliche Bemerkung von Bethe, S. 676, Anm. 1, ist damit erledigt. — ⁴⁾ Bethe wiederholt in seiner Anm. 2, S. 676, seinen Einwand, daß zufolge meiner Bedingung (2, 41) die Energie des Valenzelektrons positiv werde. Meine Widerlegung ist oben S. 681 angegeben.

gar nicht vorkommen könne. Diese Behauptung ist ganz unbewiesen und bereits durch das Vorige entkräftet. Die Entartung in der Nähe der verbotenen Gebiete des Streckenspektrums ist eine feststehende Tatsache¹⁾ und bleibt durch die Bedingung²⁾

$$E' + F_s = E + F_c' \quad (1)$$

auch bei Berücksichtigung der Wechselwirkung erhalten³⁾. Wenn Bethe weiterhin sagt, daß ich infolge der Mitberücksichtigung der ungestrichenen Ausgangsfunktionen zu viel Zustände für das Gesamtsystem erhalte, so übersieht er, daß zwischen letzteren (in erster und höherer Näherung) lineare Relationen bestehen, durch welche die Anzahl der linear unabhängigen Eigenfunktionen auf die richtige reduziert wird. Daraus folgt auch, daß der aus dem Vorhandensein „zu vieler“ Eigenfunktionen von Bethe unter 2a) gefolgerte Widerspruch gegen das Pauli-Prinzip nicht besteht. Auf den Einwand gegen die Bildung der antisymmetrischen Linearkombinationen gehe ich unten (S. 684, Anm. 4) ein.

Die vorstehend besprochenen und widerlegten irrtümlichen Meinungen von Bethe gehen wohl letzten Endes darauf zurück, daß er glaubt, es sollen Zustandsänderungen einzelner Elektronen unter der Wirkung von Einzelkräften studiert werden. In Wirklichkeit wird aber das Metall als ein Ganzes und die Gesamtheit der Elektronen unter Berücksichtigung ihrer Wechselwirkung betrachtet. Über die dabei angewandte Methode ist noch eine grundsätzliche Bemerkung am Platze: Die Eigenfunktionen werden in unendliche Reihen entwickelt, welche je nach Bedarf mit dem nullten oder ersten Glied abgebrochen werden. Die Lösung nullter Ordnung ist in größerer Entfernung vom Atomrest bereits eine genügende⁴⁾, in kleineren Abständen eine ungenügende Näherung. In der Nähe des Atomrestes müssen zur Darstellung der Eigenfunktionen die höheren Näherungen herangezogen werden. Für die meisten Zwecke ist dies gar nicht nötig, denn es soll nicht die Bewegung der Elektronen in diesen Gebieten im einzelnen verfolgt werden. Jedenfalls aber ist es nicht zulässig, die ganze Methode zu verwerfen, weil die Lösung nullter Ordnung noch keine gute Näherung ist. Bethe stellt sich auf den Standpunkt, als „richtige“ Eigenfunktionen nullter Ordnung nur solche anzuerkennen, zu welchen in erster Näherung nur ein unendlich kleines Störungsglied tritt. In den bisher behandelten

¹⁾ Vgl. z. B. R. Peierls, *Ergebn. d. exakten Naturwiss.* **11**, 274; L. Brillouin, *Quantenstatistik, Struktur der Materie* **13**, Kap. 8, Abschn. 7. —

²⁾ Vorstudien (67). — ³⁾ Eine ausführliche Diskussion dieser Entartungsbedingung habe ich in II, S. 206—207 gegeben. — ⁴⁾ D. h. das in erster Näherung hinzutretende Glied („Störung“) ist klein.

einfachen Fällen der Atomphysik kommt man wohl mit solchen einfachen Lösungen aus, jedoch *muß* das nicht immer so sein. Es gibt in Mathematik und Physik bekanntlich zahlreiche Beispiele, in welchen man nicht bei der ersten Näherung stehenbleiben darf. Neuerdings hat sich sogar herausgestellt, daß die von Bethe in seinem Handbuchartikel vorbehaltlos übernommene Blochsche Theorie der Leitfähigkeit sich in der gleichen Lage befindet; denn Kretschmann¹⁾ hat nachgewiesen, daß ihre wesentliche Voraussetzung, nämlich genügend lange „Verweilzeit“ (bei mittleren und hohen Temperaturen), nicht erfüllt ist. Sie kann, wenn überhaupt, nur „gerettet“ werden durch Übergang zu höheren Näherungen²⁾.

Bethe bekämpft das Näherungsverfahren selbst an verschiedenen Stellen seiner Ausführungen.

Einmal bemängelt er, daß es nicht genügend ausführlich ausgearbeitet sei. Selbst wenn man das teilweise zugeben wollte, so wäre doch erst die Situation dieselbe wie oben in der Blochschen Theorie und es wäre damit noch kein Argument gegen meine Theorie vorgebracht.

Sodann sagt Bethe, daß ich niemals von dem Resultat der Störungsrechnung irgendwelchen Gebrauch mache. Dies ist ein Irrtum, denn z. B. werden S. 521³⁾ die symmetrischen und antisymmetrischen Eigenfunktionen des Zweielektronenproblems unter ausdrücklicher Benutzung der ersten Näherung gebildet⁴⁾. S. 525—526³⁾ werden die der ersten und höheren Näherung entsprechenden Eigenwertstörungen explizite berechnet. Ferner wird S. 525—526³⁾ die antisymmetrische Eigenfunktion des $(N+1)$ -Elektronenproblems in erster Näherung aufgestellt.

Schließlich vermißt Bethe den Nachweis, daß die Störung klein sei. Dieser ist in der Tat in Vorstudien übergangen worden. Er kann leicht erbracht werden in größeren Abständen vom Atomrest⁵⁾ und soll hier skizziert werden:

Zur Lösung des Zweielektronenproblems ist die „Störung“ u_α aus der inhomogenen Gleichung zu bestimmen⁶⁾

$$D(u_\alpha) \equiv (\Delta_\xi + \Delta_x) u_\alpha + \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[U(\xi) + U(x) + 2P - \frac{e^2}{\varrho_0} - M_\alpha \right] u_\alpha = J_\alpha, \quad (2)$$

¹⁾ E. Kretschmann, ZS. f. Phys. **87**, 518, 1934. — ²⁾ R. Peierls, ZS. f. Phys. **88**, 786, 1934, besonders S. 789. — ³⁾ Vorstudien. — ⁴⁾ Bethe bestreitet an zwei Stellen die Existenz der symmetrischen bzw. antisymmetrischen Eigenfunktionen mit der Begründung, daß die zum Aufbau der nullten Näherung benutzten Hilfsfunktionen φ' , ψ_s , φ , ψ_c „keinerlei Beziehung zueinander haben“. Das ist aber natürlich auch gar nicht nötig, da die symmetrischen bzw. antisymmetrischen Eigenfunktionen aus den ersten oder höheren Näherungen gebildet werden. — ⁵⁾ Bezüglich der näheren Umgebung des Atomrestes vgl. S. 683. — ⁶⁾ Vorstudien § 4; II, S. 204. Die Rechnung für u_β verläuft analog wie für u_α .

wobei

$$J_\alpha = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left(E_\alpha + F'_\alpha - M_\alpha - \frac{e^2}{\varrho_0} + P \right) \alpha + \frac{8\pi^2 m}{h^2} a U(\xi) \varphi_\alpha \psi'_\alpha + \frac{8\pi^2 m}{h^2} b U(x) \varphi' \psi. \quad (3)$$

Dies geschieht mittelst sukzessiver Approximation, indem gesetzt wird

$$u_\alpha = u_{\alpha 1} + u_{\alpha 2} + \dots \quad (4)$$

und den Näherungsfunktionen die Gleichungen vorgeschrieben werden

$$\left. \begin{aligned} (\Delta_\xi + \Delta_x) u_{\alpha 1} &= J_\alpha, \\ (\Delta_\xi + \Delta_x) u_{\alpha 2} &= \frac{8\pi^2 m}{h^2} \left[U(\xi) + U(x) + 2P - \frac{e^2}{\varrho_0} - M_\alpha \right] u_{\alpha 1} = F(\xi x) \cdot u_{\alpha 1}, \\ (\Delta_\xi + \Delta_x) u_{\alpha 3} &= F(\xi x) \cdot u_{\alpha 2}, \\ &\dots \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Es mögen in einem sechsdimensionalen Raum \mathbf{r} bzw. \mathbf{r}'' die Vektoren mit den Komponenten $\frac{1}{a_0} \xi, \frac{1}{a_0} \eta, \frac{1}{a_0} \zeta, \frac{1}{a_0} x, \frac{1}{a_0} y, \frac{1}{a_0} z$ bzw. $\frac{1}{a_0} \xi' = \xi'', \dots, \frac{1}{a_0} x' = x'', \dots$ bedeuten, wo a_0 eine Konstante ist, die später festgelegt wird. Durch Verallgemeinerung der Formeln der Potentialtheorie¹⁾ findet man für (5) die Lösungen

$$u_{\alpha 1} = \frac{a_0^3}{\pi^3} \int_0^{\frac{1}{a_0} K} \frac{J_\alpha(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|^4} d\tau'', \quad (6)$$

$$u_{\alpha 2} = \frac{a_0^3}{\pi^3} \int_0^{\frac{1}{a_0} K} \frac{F(\mathbf{r}'') u_{\alpha 1}(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|^4} d\tau'', \quad (7)$$

\dots

wobei

$$d\tau'' = d\xi'' d\eta'' d\zeta'' dx'' dy'' dz''. \quad (8)$$

Wir beachten nun, daß die Eigenfunktionen φ', φ des Einelektronenproblems nur in einem kleinen Bereich der Umgebung des Atomrestes endlich sind. Daher ist auch $J_\alpha(\mathbf{r}') \neq 0$ nur in einem Gebiet

$$\sqrt{\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2} \leq a_0; \quad x', y', z' \text{ beliebig}, \quad (9)$$

¹⁾ Vgl. Vorstudien S. 523—524; K ist die Kantenlänge des Grundgebietes. Ferner möge der dem Aufpunkt \mathbf{r} benachbarte Gitterpunkt die Koordinaten $0, 0, 0$ haben. Wird ein Gitterpunkt betrachtet mit den Koordinaten $m_1 a, m_2 a, m_3 a$, so ist zu setzen

$$\frac{1}{a_0} (\xi' - m_1 a) = \xi'', \dots, \frac{1}{a_0} (x' - m_1 a) = x'', \dots$$

worin nunmehr a_0 eine Art Atomradius ist, welcher von der Größenordnung 10^{-9} cm angenommen werden kann. Der Integrand von (6) nimmt wegen $U(\xi'), U(x'), \frac{e^2}{\varrho_0}$ große Werte an nur in dem Gebiet¹⁾

$$\sqrt{\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2} \leq a_0; \quad \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2} \leq a_0. \quad (10)$$

Wenn der „Aufpunkt“ \mathbf{r} sich außerhalb dieses Gebietes befindet, so kann daher geschrieben werden

$$u_{\alpha 1} = \frac{A}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}^*|^4}, \quad (11)$$

worin $a_0 \mathbf{r}^*$ irgendeinen Punkt²⁾ innerhalb des Gebietes (10) bedeutet, und es ist

$$A = \frac{a_0^2}{\pi^3} \int_0^1 J_\alpha(\mathbf{r}') d\tau'. \quad (12)$$

Nun sind in dem Ausdruck (3) für J_α die Eigenwerte $E_\alpha, F'_\alpha, M_\alpha$ sowie die potentielle Energie P von der Größenordnung einiger e-Volt, d. i. etwa 10^{-12} (CGS). Die potentiellen Energien $U(\xi), U(x), e^2/\varrho_0$ haben zwar Unendlichkeitsstellen, jedoch bleibt nach den bekannten Methoden der Potentialtheorie das Integral (12) endlich. Der Ausdruck $\frac{a_0^2}{\pi^3} \frac{8\pi^2 m}{h^2}$ ist von der Größenordnung 10^9 . Daraus folgt, daß das Integral (12) etwa von der Größenordnung 1 ist, und $u_{\alpha 1}$ nimmt daher wegen (11) mit wachsender Entfernung vom Gitterpunkt rasch ab.

Analoge Überlegungen führen zu dem gleichen Ergebnis für $u_{\alpha 2}, \dots$. Damit ist gezeigt, daß in größeren Entfernungen vom Atomrest die „Störung“ u_α klein höherer Ordnung ist.

1) Wegen des Faktors $\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^4}$ nimmt der Integrand auch endliche oder große Werte an in dem vom Aufpunkt \mathbf{r} abhängigen Gebiet

$$\sqrt{\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2} \leq a_0, \quad a_0 |\mathbf{r}| - 2a_0 \leq \sqrt{x'^2 + y'^2 + z'^2} \leq a_0 |\mathbf{r}| + 2a_0. \quad (10')$$

Außerhalb desselben nimmt er wegen eben dieses Faktors schnell ab. Wir können nun stets $a_0 |\mathbf{r}|$ so groß wählen, daß $U(x')$ für (10') verschwindet. Dann liefert die Integration über dieses Gebiet keinen nennenswerten Beitrag zum Integral (6), da dasselbe sehr klein ist und nur eine einzige Unendlichkeitsstelle aufweist [wogegen z. B. in dem Gebiet (10) eine stetige Mannigfaltigkeit von Punkten Unendlichkeitsstellen sind]. — 2) Die beiden zu demselben gehörigen Koordinaten-tripel $a_0 \xi^*, a_0 \eta^*, a_0 \zeta^*$ und $a_0 x^*, a_0 y^*, a_0 z^*$ können z. B. mit den Koordinaten des Gitterpunktes selbst übereinstimmen, also im Falle der Anm. 1, S. 685 alle gleich Null sein. Es kommt nur der dem Aufpunkt benachbarte Gitterpunkt in Frage. Die Beiträge aller übrigen Gitterpunkte sind wegen des Faktors $\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^4}$ zu vernachlässigen.

Eine zweite Störungsrechnung wird in Vorstudien vorgenommen, wenn nicht 2, sondern $(N + 1)$ Elektronen zu behandeln sind. Sie ist ausführlicher angegeben und braucht hier nicht wiederholt werden. Sie baut bereits auf den Näherungen erster Ordnung Π_α, Π_β des Zweielektronenproblems auf. Der Nachweis, daß die „Störung“ in größeren Entfernungen vom Atomrest klein ist, erfolgt in derselben Weise wie oben.

Die Tatsache der Elektronenbeweglichkeit ist mit diesen Störungsverfahren auch rechnerisch einwandfrei berücksichtigt.

3. Bezüglich der Einfangungs-Wiederfreigabeprozesse ging Bethe ursprünglich offenbar von einer wörtlichen, anschaulich-klassischen Auffassung aus¹⁾. Er gibt aber nunmehr zu, daß sie in quantenmechanischem Sinne eine ganz andere Bedeutung haben, und daß mit ihnen keine Abgabe von Impuls an das Gitter verbunden ist. Daher kann man aus ihnen nicht auf Erhöhung des Widerstandes schließen²⁾.

Die Entartung des Systems ist natürlich auch ausschlaggebend für sein Verhalten gegenüber äußeren Störungen. In Vorstudien und in II ist gezeigt, daß das entartete Zweielektronensystem bei Störung durch eine Deformation des Gitters (Blochsche Stöße) kleine stationäre Schwingungen um seinen ungestörten Zustand ausführt und nicht in andere Quantenzustände übergeht.

Diese kleinen Schwingungen sind nichts anderes als der säkulare Austausch der Amplituden zwischen den symmetrischen und antisymmetrischen Eigenfunktionen. Sie lassen sich nach den vorstehenden Ergebnissen über die Größenordnung von u_α, u_β in größeren Entfernungen vom Atomrest auffassen als Austausch zwischen Leitungselektron und Serienelektron. Das sind die sogenannten Einfangungs- und Wiederfreigabeprozesse. Es ist richtig, daß in „Vorstudien“ der Geltungsbereich dieser Auffassung nicht ausdrücklich angegeben ist. Aber der nachträglichen Abgrenzung stehen keinerlei Schwierigkeiten entgegen, und sie ändert nichts an der Theorie und den daraus gezogenen Schlüssen.

¹⁾ Es ist eine sekundäre Frage, ob die Ausdrucksweise „Einfangen“ und „Wiederfreigabe“ zweckmäßig ist, sie hat mit der Sache selbst nichts zu tun. — ²⁾ Bethe bezeichnet gelegentlich die Supraleitung als „Erhöhung der Leitfähigkeit“. Dabei denkt man an einen endlichen Betrag. Das genügt aber nicht, denn die Leitfähigkeit müßte um einen unendlich großen Betrag erhöht gedacht werden. Ich habe diese Ausdrucksweise deshalb als ungenau bezeichnet (II, S. 209) und bin der Meinung, daß sie besser vermieden werden sollte.

Weiterhin ist von Wichtigkeit, daß der Austausch der Amplituden verbunden ist mit einem Austausch der Energie, und zwar nach folgendem Schema:

A. Die Amplitude von φ wächst auf Kosten von φ' usw. (siehe Vorstudien S. 535):

$\varphi' \rightarrow \varphi$, dabei wird aufgenommen die Energie $E' - E$,

$\psi_s \rightarrow \psi'_c$, dabei wird abgegeben die Energie $F_s - F'_c = -(E' - E)$ wegen (1).

B. Die Amplitude von φ' wächst auf Kosten von φ usw. (siehe Vorstudien S. 535):

$\varphi \rightarrow \varphi'$, dabei wird abgegeben die Energie $E - E'$,

$\psi'_c \rightarrow \psi_s$, dabei wird aufgenommen die Energie $F'_c - F_s = -(E - E')$ wegen (1).

D. h. folgendes: Wenn z. B. nach B. ein „freies“ Elektron „eingefangen“ wird, so gibt es seine überschüssige Energie nicht an das Gitter ab, sondern an das nunmehr „frei“ werdende Elektron, und entsprechend nach A.

3a). Bethe gibt zu, daß, *wenn* die stationären Zustände existieren, sie keinen Zusatzwiderstand bedingen und „folglich überhaupt ohne Einfluß auf die metallische Leitfähigkeit sind“. Jedoch wendet er sich gegen meinen Nachweis, daß ein Elektron, dessen Eigenwert in der Nähe eines verbotenen Gebietes, also im entarteten Teil des Streckenspektrums liegt, keine nennenswerte Streuung erleidet¹⁾. Er hält entgegen, daß es nicht erforderlich sei, beim Zusammenstoß einen Übergang in zwei Endzustände zu verlangen. Nun ist diese Forderung bei mir nicht ausschließlich aufgestellt, sondern der Fall des Überganges in einen einzigen Endzustand ist ebenfalls vorgesehen²⁾. Zur korrekten Behandlung desselben ist jedoch erforderlich, zu beachten, daß jede der beiden Wellen, in welche man nach Bethe die Eigenfunktion formal zerlegen kann, unter der Stoßwirkung der elastischen Welle steht. Wenn nämlich, wie Bethe postuliert, ein Übergang nach dem einen *oder* dem anderen Endzustand stattfinden würde, für welchen gerade der Energiesatz erfüllt ist, so wäre das ein Prozeß, welcher nicht durch die Wellenmechanik beschrieben werden kann, und zwar gerade, *weil* man die beiden ebenen Wellen der Eigenfunktion nicht als separate Zustände behandeln darf³⁾. Denn es gibt keine Lösung der

¹⁾ Vgl. II, § 1. — ²⁾ II S. 195/196. — ³⁾ Dies ist im Gegensatz zu der Ansicht von Bethe in II, S. 192, Abs. 2, klar zum Ausdruck gebracht mit den Worten „da ja ψ'_a die beiden Wellen ψ'_b , ψ'_c in festem Amplitudenverhältnis enthält“.

gestörten Wellengleichung¹⁾, welche zur Zeit $t = 0$ mit der Eigenfunktion ψ'_α übereinstimmt und für $t > 0$ als Störung nur eine Welle $e^{2\pi i(t\tau)}$ enthält²⁾. Aber auch wenn man davon absieht, so kann man leicht zeigen, daß der von Bethe postulierte Übergang nach dem einen oder anderen Zustand sehr viel seltener erfolgen müßte als die gewöhnlichen Streuprozesse der Blochschen Theorie, welche den Ohmschen Widerstand hervorrufen. Denn der Übergang

$$\mathbf{l} = \mathbf{k} + \mathbf{p} - m \frac{1}{a} \quad (13)$$

ist mit dem Energiesatz³⁾

$$[\Delta F'_\alpha]_{\mathbf{l}_x - \mathbf{l}_x} = h\nu_{\mathbf{p}} \quad (14)$$

nur verträglich, wenn das Quant $h\nu_{\mathbf{p}}$ größer als ein endlicher Mindestwert ist⁴⁾. Nun sind bei den in Frage kommenden tiefen Temperaturen gerade die sehr kleinen Quanten, welche für den Übergang (13), (14) nicht mehr ausreichen, weitaus am häufigsten. Es folgt also für die von Bethe postulierten Übergänge eine abnorm kleine Wahrscheinlichkeit. Damit ist man berechtigt, das von Dirac sogenannte erste Verfahren der Störungstheorie anzuwenden, welches zu den bereits mehrfach erwähnten Austauschprozessen führt⁵⁾.

3b. Meine Formel⁶⁾ für den Strom S ergibt bei Integration über eine volle Periode des Austausches den Wert Null. Das hat folgende Bedeutung:

Die Amplituden (130), S. 534⁷⁾ gehören zu Prozessen, in welchen sich das Elektron gewissermaßen über ein Hindernis (Störung W , das ist elastische Welle) hinwegsetzt. Dies ist in beiden Richtungen möglich, daher ist der zeitliche Mittelwert $= 0$.

Nun ist bekannt, daß die Aussagen der Schrödingerschen Eigenfunktionen durch die Ausschließungsregel ergänzt werden müssen, nach welcher nur solche Eigenfunktionen angeregt sind, welche in den Elektronen antisymmetrisch sind. Die stationären Zustände⁸⁾

$$b_l II^{(ob)}_\alpha + b'_l II^{(ob)}_\beta \quad (15)$$

¹⁾ (1, 17) in II. — ²⁾ Gleichung (1,36) in II kann nicht für alle Raum- und Zeitpunkte erfüllt werden, wenn links nur *eine* ebene Welle steht, da rechts immer zwei Wellen stehen. — ³⁾ Bethe schreibt denselben $E_l = E_n + h\nu$.

— ⁴⁾ Mit Hilfe von II (154) schreibt sich (14) $[\Delta F'_\alpha]_{\mathbf{l}_x - \mathbf{l}_x} = \frac{h\gamma}{\cos(x\mathbf{p})} (\mathbf{k}_x - \mathbf{l}_x)$. Stellt man die rechte und die linke Seite dieser Gleichung in Abhängigkeit von \mathbf{l}_x dar, so ist dieselbe erfüllt in dem Punkt p_1 von Fig. 1 (II, S. 194). Die Tangente des Neigungswinkels der Geraden R zur \mathbf{l}_x -Achse kann nun niemals kleiner als $h\gamma$ werden. Daher kann infolge der besonderen Gestalt der Kurve L der Punkt p_1 niemals zu Quanten $h\nu_{\mathbf{p}}$ gehören, welche kleiner sind als der zum kleinsten Neigungswinkel gehörige Mindestwert. Vgl. auch II, S. 197. — ⁵⁾ Siehe auch II, S. 189 und 199, Anm. 1. — ⁶⁾ Vorstudien § 8. — ⁷⁾ Vorstudien. — ⁸⁾ Vgl. Vorstudien S. 533.

sind also existenzfähig nur, solange b_l klein gegen b'_l ist [$\Pi_\alpha^{(o)}$ ist symmetrisch¹⁾, $\Pi_\beta^{(o)}$ antisymmetrisch in den beiden Elektronen]. Man darf demzufolge das Integral (141), S. 539²⁾ nur über die Zeiträume erstrecken, in welchen b_l klein ist, also nicht über eine ganze Periode, sondern nur über ein kleineres Intervall, und für dieses ist das Integral nicht = 0. Das gilt für ein Atom. Im Gitter sind N Atome vorhanden. Nach dem ersten wird der analoge Prozeß mit einem anderen Valenzelektron eintreten, wie durch die Funktion χ (S. 526, 533)²⁾ und die Phasenkonstanten q_1, q_2, \dots vorgeschrieben wird. Auf diese Weise kommt ein endlicher Strom zustande.

Um tiefer in diese Verhältnisse einzudringen, müßte man natürlich die Spin-Variablen explizite einführen, welche bisher nur in der Form der Eigenfunktionen zum Ausdruck kommen (symmetrisch bzw. antisymmetrisch).

Nach seiner Auseinandersetzung mit meinem Ausdruck für den Strom S wendet Bethe die für ein einzelnes Elektron gültigen Formeln auf das Zweielektronensystem an und findet den Strom Null, auch wenn $S \neq 0$, weil $\frac{\partial F_\alpha'}{\partial \mathbf{f}_x} = 0$ ³⁾. Dieses Verfahren ist unvereinbar mit den Regeln der Wellenmechanik, denn der von einem System mehrerer Elektronen transportierte Strom wird ausschließlich berechnet nach den bekannten Schrödingerschen Formeln⁴⁾, welche auf unseren Ausdruck S führen. Es bleibt daher bei meinem Resultat, daß ein endlicher Strom vorhanden ist⁵⁾.

4. Bethe verbreitet sich auch über die Aussagen meiner Theorie betreffend den Sprungpunkt. Bei einer Störung durch eine Deformation des Gitters führt das aus Leitungselektron und Serienelektron bestehende System die bereits mehrfach erwähnten stationären kleinen Schwingungen aus, ohne zu Quantensprüngen angeregt zu werden. Da nun die Gitter-

¹⁾ Der Index l bedeutet, daß die Funktionen (71), (72) in Vorstudien oder (2, 10) in II für das Valenzelektron des l ten Atoms zu bilden sind. — ²⁾ Vorstudien. — ³⁾ Über den Sinn dieser Gleichung für meine Theorie vgl. II, S. 199. Bethe erwähnt auch (S. 678, Anm. 1), daß die Zustände in der Umgebung des kritischen Punktes im allgemeinen nicht besetzt sind. Diese Frage ist in II, S. 200, Anm. 2 vollkommen aufgeklärt. — ⁴⁾ E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926, § 7. — ⁵⁾ Bethe sagt S. 678, Anm. 2, ich hätte behauptet, der Strom für den einzelnen Elektronenzustand komme erst durch die Störung zustande. Das ist nicht der Fall. Ich habe vielmehr gezeigt, daß er durch den Austausch der Amplituden zustande kommt. Da ein solcher auch bei Fehlen einer äußeren Störung stattfindet (vgl. z. B. Vorstudien S. 519/520), so hat die Bethesche Formulierung keinen Sinn. Man könnte aber auch sagen, der Strom im Zustande der Supraleitung wird durch die Entartung des Systems erst ermöglicht, denn nur in einem entarteten System sind Austauschprozesse möglich.

deformation nicht nur durch die langen elastischen Wellen verursacht ist, sondern auch noch schnelle Schwingungen enthält (Grenzfrequenz des Debye-Spektrums), so treten zu den einfachen Austauschgliedern noch Ausdrücke (133)¹⁾, welche charakteristische Resonanznenner enthalten. Diese werden gleich Null, also die Störung gleich unendlich, wenn die Frequenz eines Einfangungs-Wiederfreigabeprozesses gleich der Grenzfrequenz ν_m der Gitterschwingungen ist. Damit ist ein nahezu sprunghafter Anstieg des elektrischen Widerstandes von Null auf einen endlichen Wert verbunden.

Die innere Folgerichtigkeit, mit der so die fundamentale Erscheinung des Sprungpunktes sich aus der Theorie ergibt, ist wohl unverkennbar. Bethe hat aber zwei Beanstandungen, nämlich:

a) Bei so tiefen Temperaturen sei die Kristallschwingung mit der Grenzfrequenz ν_m praktisch nicht angeregt, sondern nur Schwingungen mit kleineren Frequenzen. Nun ist die Anregungsstärke dieser Schwingung zwar sehr klein, aber nicht streng gleich Null. Sie geht ein in die Amplituden der eben erwähnten Ausdrücke (133)¹⁾, welche dadurch sehr klein werden. Jedoch ist sie auf die Resonanznenner ohne jeden Einfluß. Für das Eintreten des Resonanzeffektes, als welcher sich die Erscheinung des Sprungpunktes darstellt, ist daher die Anregungsstärke selbst belanglos.

b) Das in der Betheschen Formel (8) stehende Integral²⁾ sei gleich Null. Infolge der knappen Ausdrucksweise der „Vorstudien“ ist bezüglich dieses Integrals ein Mißverständnis möglich, welches sich leicht aufklärt wie folgt:

Der Ausbreitungsvektor³⁾ \mathbf{k}_0 der stehenden Welle ψ'_c ist nach Größe und Richtung durch die Braggschen Bedingungen nicht vollkommen eindeutig festgelegt, sondern es sind in einem engen Bezirk alle Ausbreitungsvektoren erlaubt [worauf an mehreren Stellen der Vorstudien⁴⁾ und von II⁵⁾ hingewiesen ist]. Wenn man nach dem rohen Verfahren der Vorstudien als Repräsentant dieser Wellengruppe eine bestimmte Welle heraushebt, so kann es nur eine solche sein, deren Ausbreitungsvektor nicht streng die Braggschen Bedingungen erfüllt, dessen Betrag also nicht genau gleich $2\pi/a$ ist, sondern etwas davon abweicht. Mit diesem Ausbreitungsvektor aber hat die Eigenfunktion ψ'_c nicht mehr genau die Periodizität des Gitters. Infolge davon ist das obige Integral⁶⁾ nicht gleich Null.

¹⁾ Vorstudien S. 536. — ²⁾ Vorstudien Gleichung (163), S. 543. — ³⁾ Vorstudien S. 511. — ⁴⁾ S. 514, 516, 527, 528, 534. — ⁵⁾ § 1. — ⁶⁾ In demselben muß $\left| \frac{\partial U}{\partial x} \right|$ stehen, ebenso in (145)ff. Vorstudien, wie aus der Herleitung aus (128) folgt.

Bethe bestätigt, daß die numerische Berechnung der Sprungpunkttemperatur nach meiner Theorie größenordnungsmäßig richtige Werte ergibt. Damit spricht für meine Theorie neben der Einfachheit ihrer Grundlagen und der Folgerichtigkeit ihres Aufbaues auch ihre Bewährung an der Erfahrung. Auch in der Physik aber ist letzten Endes entscheidend der *Erfolg*.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt:

1. daß die Einfangungs- und Wiederfreigabeprozesse existieren,
2. daß bei diesen Prozessen kein Impuls an das Gitter abgegeben und folglich keine „Verminderung der Leitfähigkeit“ verursacht wird,
3. daß der Sprungpunkt zwangsläufig und ohne Zusatzhypothese aus der Theorie folgt.

Zur Theorie der Polarisationsenergie im kubischen Gitter.

Von **Th. Neugebauer** in Budapest.

(Eingegangen am 18. Juli 1934.)

Im Zusammenhang mit einer vorherigen Arbeit¹⁾ wird die Frage der Polarisation im kubischen Gitter besprochen. Es wird gezeigt, daß besonders wegen der Überdeckung der Elektronenwolken die Polarisationsenergie im Gitter nicht verschwindet. Gleichzeitig wird zur Berechnung derselben eine neue Methode entwickelt.

Wenn wir ein Kristallgitter vom Steinsalztyp betrachten und dabei nur dieses Ion, dessen Polarisierbarkeit wir berechnen wollen, räumlich ausgedehnt vorstellen, die sechs unmittelbaren Nachbarn aber zu Punktladungen vereinfachen, so sehen wir, daß die erste Näherung der Polarisationsenergie schon verschwindet, wenn wir nur zwei einander gegenüberliegende Nachbarn berücksichtigen, weil wir bei der Berechnung der ersten Näherung einfach die Feldstärke im Mittelpunkt des fraglichen Ions in die Formel der Polarisationsenergie

$$W_P = \frac{1}{2} \alpha E^2$$

einsetzen, in der sich die zwei Kraftwirkungen aufheben. Wenn wir aber alle sechs Nachbarn berücksichtigen, so verschwindet, wie bekannt²⁾, außerdem auch noch die zweite Näherung der Energie, die mit δ^{-6} proportional ist, wegen der symmetrischen Anordnung dieser Ionen. Um das zu zeigen, betrachten wir einen Punkt auf der Verbindungsgeraden von zwei gegenüberliegenden Ionen, die Entfernung vom Mittelpunkt bezeichnen wir mit $\Delta\delta$. Diese zwei Ionen erzeugen dort eine Feldstärke, die gleich $4e\Delta\delta/\delta^3$ ist. Die vier übrigen Nachbarn wirken einzeln mit einer Feldstärke gleich $e/(\delta^2 + (\Delta\delta)^2)$. Diese Kraft müssen wir noch auf die Verbindungsgerade projizieren, die von den vier Ionen symmetrisch umgeben ist. Bis der Neigungswinkel nicht sehr von einem rechten verschieden ist, können wir seinen Cosinus gleich $\Delta\delta/\delta$ setzen. Multiplizieren wir noch das Resultat mit 4, so sehen wir, daß sich die zwei Kraftwirkungen aufheben. Ganz ähnlich kann man das Verschwinden dieser Feldstärke in jedem das Zentralion umgebenden Punkte beweisen, sowie auch das Verschwinden der Kraft-

¹⁾ Th. Neugebauer u. P. Gombás, ZS. f. Phys. **89**, 480, 1934. Im folgenden l. c. zitiert. — ²⁾ Vgl. L. G. Carpenter u. L. G. Stoodley, Phil. Mag. **5**, 583, 1928.

wirkungen der weiteren Nachbarn. Das alles ist aber nur so lange der Fall, bis der erwähnte Winkel groß ist. In größerer Entfernung vom Mittelpunkt verschwindet die Kraft nicht mehr, es bleiben also die höheren Näherungen¹⁾, die nicht ganz unbedeutend sind, weil für die Polarisierbarkeit eben die locker gebundenen äußeren Teile der Elektronenwolke verantwortlich sind.

Wenn wir aber die Nachbarionen nicht mehr als Punktladungen betrachten, sondern ihre räumliche Ausdehnung berücksichtigen, was den wirklichen Verhältnissen viel besser entspricht, so ändert sich die Sache vollständig. Wie l. c. näher besprochen wurde, überdecken sich die Elektronenwolken der Ionen ziemlich stark, so daß man ein Ion überhaupt nicht mehr durch eine Punktladung ersetzen kann. Vielmehr müßte man bei jedem Nachbarion den Atomkern und jeden elementaren Teil seiner Elektronenwolke gesondert in Betracht ziehen. Durch diesen Tatbestand wird die obige Ableitung für einen wirklichen Kristall ganz ungültig, weil, wenn z. B. der fragliche Punkt in der Nähe eines Nachbarions liegt, dieser mit einer starken effektiven Kernladung wirksam sein wird. Die übrigen Ionen sind dagegen durch ihre eigenen Elektronenwolken stark abgeschirmt. Doch wird die Polarisationsenergie nicht so groß, wie man sich das nach dem vorigen Gedankengang denken würde, weil ja die polarisierende Wirkung der Atomkerne und der Elektronenwolken einander entgegenwirken, so daß die von einem Ionenpaar verursachte Energie angenähert derjenigen gleich sein wird, die man mit Hilfe von Punktladungen berechnet. Die Wirkungen der drei Nachbarnpaare werden sich aber nicht mehr gegenseitig aufheben. Darum können wir ein annäherndes Bild von der Größe dieser Energie so erhalten, daß wir in erster Näherung die von einem einander gegenüberliegenden punktförmig gedachten Ionenpaar verursachte Polarisationsenergie berechnen und dann diese Energie mit 3 multiplizieren. Es sei nochmals hervorgehoben, daß bei der Berechnung der Polarisierbarkeit nur die locker gebundenen äußeren Teile der Elektronenwolke von Bedeutung sind, und eben diese dringen sehr tief in die Wolken der Nachbarionen ein.

Nach dieser Methode haben wir die Polarisationsenergie des KCl-Gitters l. c. in erster Näherung berechnet, wobei ein mit δ^{-6} proportionales Glied erhalten wurde.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Polarisationsenergie nach einer anderen Methode zu berechnen. Wir suchen eine mathematisch möglichst einfache Funktion, welche das Potential im Innern der Elektronenwolken

¹⁾ Vgl. die klassische Rechnung von E. A. van Arkel, ZS. f. Phys. **50**, 648, 1928.

der Nachbarionen mit genügender Annäherung beschreibt, und setzen dann dies Potential in die quantenmechanische Formel für die Polarisierbarkeit ein. Die von Fermi¹⁾ angegebene Lösung seiner Differentialgleichung können wir aber nicht unmittelbar benutzen, weil wir zur Reihenentwicklung eine analytische Funktion benötigen, Fermi dagegen seine Gleichung numerisch gelöst hat. Die asymptotischen Integrale von A. Sommerfeld²⁾ und die Funktion von H. Jensen³⁾ sind zu unserer Reihenentwicklung sehr wenig geeignet. Um doch eine analytisch einfache Potentialfunktion angeben zu können, wollen wir die Fermischen numerischen Werte mit der folgenden Funktion annähern:

$$\varphi(x) = A + \frac{B}{x} + \frac{C}{x^2} \dots, \quad (1)$$

in der wir die Konstanten so bestimmen, daß die Funktion in dem Gebiet, das bei der Berechnung der Polarisation von Wichtigkeit ist, d. h. etwa von $x = 1$ bis $x = 12$, die numerischen Werte möglichst gut wiedergibt. Das Potential des Ions ist hier einfach so dargestellt, daß wir zur Potentialfunktion des neutralen Atoms das Potential der Ionenladung addiert haben.

Mit der Methode der kleinsten Quadrate erhalten wir

$$B = 0,46267$$

und

$$C = -0,10252$$

in den von Fermi benutzten Einheiten. Das Glied A enthält einfach das Potential des punktförmig gedachten Ions, dessen Wirkung aber infolge der am Anfang dieser Arbeit hergeleiteten Relation herausfällt, so daß wir uns nicht weiter darum zu kümmern brauchen. Das dritte Glied ist dagegen nur mehr von einer sehr untergeordneten Größenordnung. Also bleibt nur das mittlere Glied, das wir umgerechnet in Hartreesche atomare Einheiten für K^+ schreiben:

$$v = \frac{3,2371}{r^2}. \quad (2)$$

Solche Potentialfunktionen addieren wir jetzt für alle sechs Nachbarn. Diese sind einzeln von folgendem Typ:

$$v = 3,2371 \left\{ \frac{1}{\delta^2 + \varrho^2 - 2\delta\varrho \cos \vartheta} - \frac{1}{\delta^2} \right\} \quad (3)$$

¹⁾ E. Fermi, ZS. f. Phys. **48**, 73, 1928; vgl. auch V. Bush u. H. Caldwell, Phys. Rev. **38**, 1898, 1931. — ²⁾ A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **78**, 283, 1932. — ³⁾ H. Jensen, ebenda **77**, 722, 1932.

und in Reihe entwickelt

$$v = \frac{3,2371}{\delta^2} \left\{ -\frac{\varrho^2}{\delta^2} + \frac{2\varrho}{\delta} \cos \vartheta + \frac{4\varrho^2}{\delta^2} \cos^2 \vartheta \dots \right\}. \quad (4)$$

Das mit $\cos \vartheta$ multiplizierte Glied fällt aber gleich heraus, wenn wir das gegenüberliegende Ion berücksichtigen, da im Potential desselben das gleiche Glied mit entgegengesetztem Vorzeichen vorkommt. Allerdings ist unsere approximierende Funktion nur in einem kleinen Gebiet gültig, das Verschwinden des erwähnten Gliedes wird aber doch mit großer Annäherung richtig sein, weil bei der Berechnung der Polarisationsenergie dieses mit ϱ^2 proportional ist und das Integral, das ϱ^2 enthält, hat nur in kleineren Entfernungen vom Kern beträchtliche Werte. Ganz anders ist es mit den übrigen zwei Gliedern, die im Ausdruck der Polarisationsenergie, da dorthin v^2 einzusetzen ist, mit ϱ^4 proportionale Glieder geben. Dies Integral hat nur in großer Entfernung vom Kern beträchtliche Werte. Dort ist die Wirkung der übrigen Ionen schon ganz unbedeutend, so daß wir die Wirkung jedes Ions einzeln berechnen können. Also ist

$$v^2 = \frac{(3,2371)^2}{\delta^4} (1 - 8 \cos^2 \vartheta + 16 \cos^4 \vartheta) \frac{\varrho^4}{\delta^4} \quad (5)$$

und nach $\sin \vartheta d\vartheta$ integriert

$$\int_0^\pi v^2 \sin \vartheta d\vartheta = \frac{(3,2371)^2}{\delta^8} \frac{46}{15} \varrho^4. \quad (6)$$

Diesen Ausdruck müssen wir noch mit 6 multiplizieren. Der weitere Gang der Rechnung ist dem l. c. ganz analog, wir setzen nur einfach diese Potentialfunktion in die dortige Formel für die Polarisationsenergie ein. Das ϱ^4 enthaltende numerische Integral wurde dort ebenfalls berechnet. Als Resultat erhalten wir

$$U_{P_1} = - \frac{55994,0}{\delta^8}. \quad (7)$$

Die nach dieser Formel berechneten Polarisationsenergien und die Gesamtenergie, die wir erhalten, wenn wir l. c., Tabelle 1, statt der dort berechneten Polarisationsenergie diese Werte einsetzen, enthält die folgende Tabelle:

δ	5,9	6,0	6,1	6,2	6,3
U_{P_1}	- 0,0381	- 0,0334	- 0,0292	- 0,0257	- 0,0226
ΣU	- 0,2474	- 0,2506	- 0,2522	- 0,2527	- 0,2520

δ	6,4	6,5	6,6	6,7	6,8
U_{P_1}	— 0,0199	— 0,0176	— 0,0156	— 0,0138	— 0,0123
ΣU	— 0,2503	— 0,2482	— 0,2448	— 0,2416	— 0,2380

Die Gitterkonstante finden wir also mit derselben Annäherung, die Gitterenergie ist um 5,6% von der gemessenen verschieden. Die Energie ändert sich aber jetzt mit wachsender Entfernung der Ionen etwas schneller, weil hier U_{P_1} mit δ^{-8} proportional ist. Diese Ungewißheit in dem analytischen Ausdruck der Polarisationsenergie hängt damit zusammen, daß man den Gang des Potentials in dem Gebiet, welches für die Berechnung der Polarisierbarkeit von Wichtigkeit ist, mit analytisch sehr verschieden aussehenden Funktionen annähern kann und darum eine gewisse Willkür in der Abhängigkeit von δ nicht zu vermeiden ist. Es handelt sich jedoch nur um ein Korrektionsglied bei der Berechnung der Gitterenergie.

Es sei noch hervorgehoben, daß die Polarisation im Kristallgitter infolge der Refraktionsverminderung der Kristalle gegenüber der der gelösten Ionen eine experimentelle Tatsache ist, und es ist auch leicht zu beweisen, daß man mit Hilfe der hier berechneten Polarisationsenergie die richtige Größenordnung der Refraktionsverminderung berechnen kann.

Der Széchenyi-Gesellschaft bin ich für die Unterstützung meiner Arbeit zu großem Danke verpflichtet.

Budapest, Institut f. theoret. Physik d. Universität, Juli 1934.

Zur Radioaktivität von Samarium.

Von **Gustav Ortner** und **Josef Schintlmeister** in Wien.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Juli 1934.)

Die Untersuchung der von Samarium emittierten Strahlung mit dem Röhrenelektrometer führt zu dem Resultat, daß nur eine Gruppe von Strahlen existiert, die mit den von v. Hevesy und M. Pahl gefundenen α -Strahlen identifiziert werden kann. Protonenemission konnte ebensowenig festgestellt werden wie Neutronenemission.

Veranlaßt durch eine Mitteilung von M. Mäder¹⁾, daß Samarium außer der von G. v. Hevesy und M. Pahl²⁾ entdeckten α -Strahlung auch eine H-Strahlung aussendet, wurden von uns Versuche in dieser Richtung mit dem Röhrenelektrometer von Ortner und Stetter³⁾ unternommen. Die sehr dünne Samariumschicht (etwa 10 mg SmCl_3 gleichmäßig verteilt auf einem Aluminiumblech von 450 cm² Flächeninhalt) war auf der Innenseite des äußeren Zylinders einer zylindrischen Ionisationskammer von etwa 10 cm Durchmesser angelegt. Die Samariumchloridschicht wurde bei den endgültigen Versuchen wie bei Mäder als alkoholische Lösung auf das Aluminium aufgegossen und zu möglichst gleichmäßiger Schichtdicke eingedampft.

Während anfangs die mit dem Röhrenelektrometer gemessenen Ionenmengen eine Häufigkeitsverteilung zeigten, die auf das Vorhandensein von zwei oder drei Strahlengruppen hinzuweisen schienen, stellte sich schließlich heraus, daß diese Erscheinung hauptsächlich durch Ungleichmäßigkeiten der Schicht verursacht wurde. Mit gleichmäßigen Schichten ergab sich nämlich nur ein einziges Maximum in der Häufigkeitsverteilung, dem eine maximale Ionenmenge von 56,160 Elementarquanten entspricht. Die Ionisationskammer war mit sehr reinem Stickstoff gefüllt, um keine Sättigungskorrektur anbringen zu müssen (siehe Fig. 1). Unter der Voraussetzung, daß es sich bei dieser Gruppe um α -Teilchen handelt und daß deren relative Gesamtionisation im Stickstoff 0,98 der in Luft ist⁴⁾, bedeutet diese Ionenmenge eine Reichweite in Luft von Normaldruck und 0° C $R_0 = 1,10$ cm in sehr guter Übereinstimmung mit G. v. Hevesy und Mitarbeitern (l. c.), die $R_0 = 1,07 \pm 0,04$ cm finden.

Es wurden noch besondere Versuche mit einer Doppelkammer, gleichfalls in Verbindung mit dem Röhrenelektrometer angestellt. Bei dieser

¹⁾ Martin Mäder, ZS. f. Phys. **88**, 601, 1934. — ²⁾ G. v. Hevesy u. M. Pahl, Nature **130**, 846, 1932; **131**, 434, 1933; G. v. Hevesy, M. Pahl u. R. Hosemann, ZS. f. Phys. **83**, 43, 1933. — ³⁾ G. Ortner u. G. Stetter, ebenda **54**, 449, 1929. — ⁴⁾ Gurney, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 332, 1925.

Anordnung, die von G. Stetter und J. Schintlmeister¹⁾ ausgearbeitet wurde, tritt jeder Strahl zuerst in eine seichte Kammer (2 mm tief), hierauf in eine tiefe Kammer (35 mm tief). Die in den beiden Ionisationskammern erzeugten Ionenmengen werden durch je ein Röhrenelektrometer photographisch registriert. Werden nun die Ausschläge in der seichten und in der tiefen Kammer als Abszisse und Ordinate aufgetragen, so entspricht jedem Strahl ein Punkt in diesem Koordinatensystem; der Bereich, in dem nur H-Strahlen vorkommen und auch vorkommen müssen, wenn

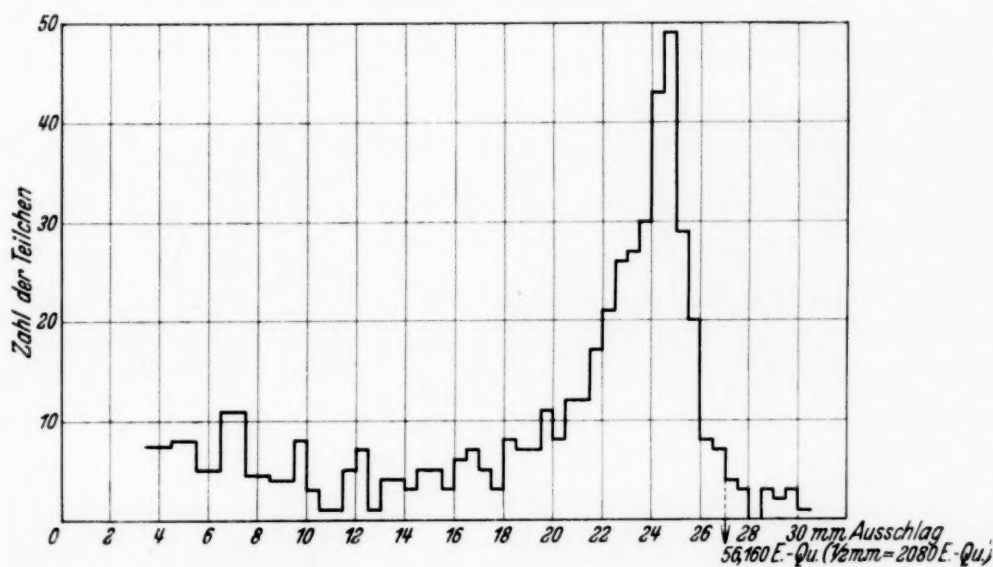


Fig. 1.

Samarium in dicker Schicht verwendet wird, ist getrennt von der Fläche, wo die den α -Strahlen entsprechenden Punkte liegen, so daß das Vorhandensein von Protonen auch neben einem großen Überschuß von α -Strahlen sichergestellt werden kann; es konnte jedoch keine Andeutung einer Protonenemission gefunden werden.

Gleichfalls mit der Doppelkammer wurde nach einer etwaigen Neutronenemission des Samariums gesucht, wobei die Samariumschicht unter Zwischenschaltung einer Al-Folie von 1,6 cm L.-Äq. mit einer etwa 0,3 mm dicken Paraffinschicht überdeckt wurde. Obwohl die Registrierdauer bis 2 Stunden betrug, konnten keine Sekundärprotonen gefunden werden.

Eine ausführliche Veröffentlichung erscheint in den Mitteilungen des Instituts für Radiumforschung in Wien.

Wien, Institut für Radiumforschung, II. Physikalisches Institut der Universität, den 6. Juli 1934.

¹⁾ G. Stetter u. J. Schintlmeister, Wien. Ber. **142** [2a], 427, 1933, Mitteil. d. Inst. f. Ra-Forschung, Nr. 322.

Sichtbarmachung von Schwingungen einer Quarzplatte mittels der Schlierenmethode.

Von V. Petržílka und L. Zachoval in Prag.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1934.)

Die Änderung der optischen Eigenschaften, welche bei einer Quarzplatte durch die Schwingungen verursacht wird, kann man mittels der Toeplerschen Schlierenmethode sehr einfach beobachten.

Die bekannte Tatsache, daß bei den schwingenden Quarzplatten eine Änderung der Doppelbrechung auftritt, läßt sich leicht mit einfachen Mitteln mittels der Toeplerschen Schlierenmethode zeigen. Die dazu nötige Versuchsanordnung ist schematisch in der Fig. 1 dargestellt. P ist ein helleuchtender Punkt, L_1 eine fehlerfreie Sammellinse von großer Brennweite und Öffnung (in unserem Falle: Brennweite $F = 81$ cm, Öffnung 7 cm), welche die von P ausgehenden und durch die Quarzplatte Q durchgehenden Strahlen in R vereinigt. Durch L_2 wird die Quarzplatte Q auf den Schirm S abgebildet. Zwischen die Quarzplatte und die Linse L_2



Fig. 1.

bringt man eine undurchsichtige Scheidewand B , welche man in der durch den Pfeil angedeuteten Richtung genau gegen den Punkt R ganz fein verschiebt, bis das ganze Gesichtsfeld auf dem Schirm S plötzlich und gleichmäßig dunkel wird. Das gelingt aber nur in dem Falle, daß in der Quarzplatte keine Ungleichmäßigkeiten vorhanden sind; sonst läßt die Toeplersche Methode z. B. die Unhomogenitäten der Materie gerade aus den sogenannten „Schlieren“, die auf dem Schirm erscheinen, erkennen. Versetzt man also die Quarzplatte Q auf elektrischem Wege in Schwingungen, so äußert sich die Änderung der optischen Eigenschaften der Platte durch helle Zeichnungen auf dunklem Grunde.

Die Versuche wurden mit derselben Quarzplatte, die in einer früheren Arbeit¹⁾ benutzt wurde, durchgeführt; diese Platte ist so geschliffen, daß zwei Flächen senkrecht zur elektrischen, zwei senkrecht zur

¹⁾ V. Petržílka, Ann. d. Phys. **11**, 623, 1931.

optischen und zwei senkrecht zur mechanischen Achse stehen. Die Quarzplatte wurde zwischen zwei Elektroden gelegt, die parallel zum Schwingungskreis eines kleinen selbsterregten Senders (mit der Röhre Telefunken RE 134) geschaltet wurden; durch die Frequenzänderung des Senders wurde die Quarzplatte in Schwingungen versetzt.

Die Fig. 2 und 3 zeigen die entstehenden Bilder, wenn die Belegungen senkrecht zur elektrischen Achse stehen, und die Lichtstrahlen in der Richtung der optischen Achse durch die Quarzplatte verlaufen. Beide Figuren waren bei derselben Frequenz $f = 552000$ Hertz aufgenommen, und zwar: Fig. 2, wenn die scharfe Kante der Scheidewand B parallel zur

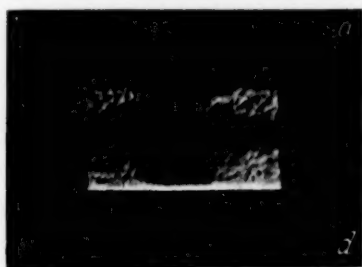


Fig. 2.



Fig. 3.

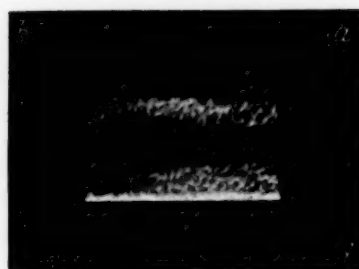


Fig. 4.



Fig. 5.

Kante ab der Quarzplatte war, Fig. 3, wenn sie parallel zur Kante bc stand. Bei dem Durchgang der Lichtstrahlen in der Richtung der mechanischen Achse, bekommt man dieselben Bilder. Mit der entsprechenden Fig. 4 der zitierten Arbeit sieht man vorläufig keinen näheren Zusammenhang. Die Empfindlichkeit der Schlierenmethode ist so groß, daß sie auch alle Ungleichmäßigkeiten, die beim Polieren der Platte noch geblieben sind, sichtbar macht, wodurch die Bilder ein wenig gestört sind. Wenn man aber diese Bilder mit bloßem Auge auf dem Schirm beobachtet, so ist diese Struktur gar nicht bemerkbar. In der Fig. 4 ist die Grundschiwingung der sogenannten Longitudinalschwingungen ($f = 493000$ Hertz) dargestellt. Die Belegungen waren senkrecht zur elektrischen Achse, die Kante der Scheidewand stand parallel zur Kante ab der Quarzplatte. Das Bild bleibt

dasselbe, unabhängig davon, ob man in der Richtung der optischen oder mechanischen Achse beobachtet.

Zum Vergleich wurde noch die Grundschiwingung der sogenannten Transversalschwingungen bei der Frequenz $f = 291000$ Hertz und mit den Belegungen senkrecht zur mechanischen Achse aufgenommen. Das entsprechende Bild bei der Beobachtung in der Richtung der optischen Achse und mit der Kante der Scheidewand, parallel zur Kante bc , zeigt Fig. 5; in der Richtung der elektrischen Achse waren bei dieser Frequenz keine Änderungen der optischen Eigenschaften beobachtet.

Auch bei diesen beiden Schwingungen zeigen sich ganz andere Bilder, wenn die Kante der Scheidewand gegen die ursprüngliche Stellung um 90° gedreht wird: bei der Frequenz $f = 493000$ Hertz erscheinen bei den Kanten bc und ad zwei helle Keile, deren Scheitel gegen den Mittelpunkt des Bildes gerichtet sind, bei der Frequenz $f = 291000$ Hertz zwei helle Streifen, die parallel zur Kante ad verlaufen. Mit den zur Verfügung stehenden Mitteln ließen sich aber beide Bilder nicht ganz kontrast ausbilden, so daß auf ihre Wiedergabe verzichtet wurde.

Durch diese Bilder wird wieder klargelegt, daß die Änderung der optischen Eigenschaften schwingender Quarzplatten von den geraden Potenzen der elektrischen bzw. mechanischen Spannungskomponenten abhängen muß. Der Vergleich der Staubfiguren, der im polarisierten Lichte und der mit dieser Methode aufgenommenen Bilder wird hoffentlich erlauben, den Zusammenhang zwischen der Schwingungsart und dem optischen Verhalten einer Quarzplatte festzustellen.

Herrn Prof. Dr. August Žáček möchten wir an dieser Stelle für die freundliche Überlassung der experimentellen Hilfsmittel zu dieser Arbeit wärmstens danken.

Prag, II. Physikalisches Institut der Karls-Universität.
